

Einfluss der Druckform und der Fluidviskosität auf die Schichtdicke von im Tiefdruck hergestellten Funktionsschichten und deren Charakterisierung

Simon Stahl

Dissertation

Simon Stahl

Einfluss der Druckform und der Fluidviskosität auf die Schichtdicke von im Tiefdruck hergestellten Funktionsschichten und deren Charakterisierung

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-35295

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/3529>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints.

E-Publishing-Service der TU Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Einfluss der Druckform und der Fluidviskosität auf die Schichtdicke von im Tiefdruck hergestellten Funktionsschichten und deren Charakterisierung

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des Grades des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Simon Stahl

aus Berlin

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam

2. Prof. Dr.-Ing. Peter Urban

Datum der Einreichung: 19.02.2013

Datum der mündlichen Prüfung: 14.05.2013

Darmstadt, 2013

D17

Kurzfassung

Im funktionalen Drucken spielen Schichtdicke und Homogenität von gedruckten Schichten eine wichtige Rolle, diese Parameter beeinflussen häufig die Performance von funktionalen Devices. Bei der Herstellung von funktionalen Schichten mit dem Tiefdruckverfahren gibt es zahlreiche Parameter, die Einfluss auf das erzielte Druckergebnis haben. Vor allem die Druckform und die Viskosität des verwendeten Fluids beeinflussen die gedruckte Schicht in erheblichem Maße. In dieser Arbeit wird der Einfluss dieser beiden Parameter auf die Schichtdicke und Schichthomogenität von gedruckten Polymerschichten untersucht. Die zu diesem Zweck durchgeführten Versuchsreihen beinhalten das Verdrucken von Polymerlösungen unterschiedlicher Viskosität auf einer Probedruckmaschine mit elektromechanisch gravierten Druckformen, bestehend aus verschiedenen Rastern und Halbtönen. Die Auswertung der gedruckten Schichten erfolgt mit einem Flachbettscanner im Durchlichtmodus. Dies ermöglicht die großflächige Bestimmung der Schichthomogenität von gedruckten Schichten im Dickenbereich von ca. 100 nm bis zu mehreren Mikrometern. Dabei wird die schichtdickenabhängige Absorption der Schichten genutzt. Die durchschnittliche Homogenität der betrachteten Schichten wird in einem Parameter ausgedrückt, dem Variationskoeffizient der Schichtdicke. Dieser lässt sich ohne weitere Referenzmessungen direkt aus den gemessenen Graustufenwerten des Scanners bestimmen. Mit Hilfe dieses Messverfahrens lassen sich Abhängigkeiten zwischen den Parametern Raster, Halbton und Schöpfvolumen und der Schichthomogenität der gedruckten Polymerschichten identifizieren. Die Abhängigkeit zwischen der Schichthomogenität und der Fluidviskosität ist in einem qualitativen Druckprozessmodell dargestellt. Dieses Modell bietet die Möglichkeit, anhand von gemessener Schichthomogenität und charakteristischem Druckbild, bestimmt durch Abmusterung, optimale Prozessparameter für Fluidviskosität, Raster und Halbton zu finden. Anhand von Versuchen mit einer weiteren Probedruckmaschine konnte das Modell, für das Fluidsystem Polystyrol in Toluol, bestätigt werden. Die Verwendung von Referenzschichten bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Absorptionseigenschaften der Schichten zu charakterisieren um absolute Schichtdicken zu bestimmen. Die Schichtdicken und Übertragungsverhältnisse der gedruckten Schichten werden dargestellt und mit Messungen mit einem Interferometer verglichen.

Abstract

The thickness and homogeneity of printed films play a crucial role in functional printing, because these parameters are often influencing the performance of functional devices. When producing functional films with gravure printing, several parameters have an impact on the printing results. Particularly the printing form and the viscosity of the used fluid significantly influence the printed layers. In this work, the influence of these parameters on the film thickness and homogeneity of printed polymer layers is investigated. For this purpose, several test runs are performed on a printing testing machine using polymer solutions with different viscosities. Printing forms, manufactured by electromechanical engraving techniques are used that contain different screen rulings and halftones. The evaluation of the printed films is performed by a flatbed-scanner in transmission mode. This enables the determination of the film homogeneity in a thickness-range of 100 nm up to several microns, based on the thickness-dependent absorption behavior of the films. For comparing the film homogeneities the coefficient of variation of the film thickness is calculated, employing the detected grayscale-values without any reference measurements. This investigation reveals dependencies between the parameters: screen ruling, halftone, pickout-volume and the film homogeneity. The dependency between the fluid's viscosity and film's homogeneity is explained by a qualitative printing-process model. Optimal process parameters for the fluid's viscosity, screen ruling and halftone may be determined by this model. For this purpose the measured film homogeneity-values and the characteristic printing errors, identified by visual inspection, are used. Printing tests on another testing machine validate the model for the fluid Polystyrene in Toluene. By using reference layers, the absorption characteristics of the films can be determined in order to measure absolute film thicknesses of the printed layers. The calculated film thicknesses and transfer-ratios of the printed layers are also compared with measurements using an interferometer.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der Technischen Universität Darmstadt. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam, der mich in der gesamten Zeit immer unterstützt und gefördert hat. Viele produktive Diskussionen zum Inhalt und zur Konzeption der Arbeit haben maßgeblich zur erfolgreichen Fertigstellung beigetragen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Urban, von der Bergischen Universität Wuppertal, für die aufgewendete Zeit und die hilfreichen Diskussionen im Zuge seines Korreferates.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Instituts für Druckmaschinen und Druckverfahren. Viele hilfreiche Gespräche, der wissenschaftliche Austausch und die besondere Atmosphäre haben mich bei der Erstellung dieser Arbeit positiv beeinflusst. Bei allen Kollegen, die die einzelnen Teile der Arbeit kritisch gelesen haben, möchte ich mich hiermit bedanken. Meinem Vater danke ich für die sprachliche und grammatikalische Optimierung.

Darmstadt, Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Funktionales Drucken.....	2
1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise	6
1.3 Arbeitsumfeld der Dissertation.....	8
2. Grundlagen des Tiefdruckverfahrens	10
2.1 Verfahrensbeschreibung	10
2.2 Einflussparameter auf den Tiefdruckprozess	13
2.2.1 Einfluss des Fluids.....	14
2.2.2 Einfluss des Substrats	16
2.2.3 Druckform	18
2.2.4 Maschinenparameter.....	24
2.3 Einsatz des Tiefdruckverfahrens im funktionalen Drucken	26
3. Charakterisierung	28
3.1 Fluidcharakterisierung.....	28
3.1.1 Druckfluide	28
3.1.2 Rheologische Grundbegriffe.....	30
3.1.3 Rheologische Messgeräte	33
3.1.4 Oberflächenspannung	38
3.1.5 Messung der Oberflächenspannung.....	40
3.2 Charakterisierung von gedruckten Schichten	42
3.2.1 3d-Profilometer.....	42
3.2.2 Optische großflächige Messverfahren	47
3.3 Charakterisierung von Tiefdruckformen	49
3.3.1 Vermessung von Tiefdrucknäpfchen mit konfokaler Mikroskopie.....	49
3.3.2 Abgewandelte Messmethode zu Vermessung von Tiefdrucknäpfchen.....	50
4. Versuchsaufbau und –durchführung	53
4.1 Druckversuche mit Probedruckmaschinen	53
4.2 RK Printing Proofer.....	54
4.3 Druckformen.....	58
4.4 Fluide und Substrate	60
4.5 Versuchsdurchführung	65

5. Auswertungsmethode	69
5.1 Messung von gedruckten Schichten mit Hilfe eines Flachbettscanners.....	69
5.2 Bestimmung der Schichthomogenität.....	71
5.2.1 Absorptionsmessung zur Bestimmung der Schichthomogenität	72
5.2.2 Fehlerkorrektur	73
5.2.3 Berechnung des Variationskoeffizienten der Schichtdicke	75
5.3 Bestimmung der Schichtdicke	79
5.3.1 Herstellung und Vermessung der Referenzschichten	80
5.3.2 Berechnung des Absorptionskoeffizienten	82
5.4 Einflussparameter auf die Messungen mit einem Scanner	84
5.4.1 Kalibrierung des Sensors auf die Beleuchtung	85
5.4.2 Belichtungszeit und Auflösung	86
5.4.3 Linearität des Messsystems	87
5.4.4 Interferenz beim Scannen von Foliensubstraten (Newtonsche Ringe).....	90
5.4.5 Präzision und Positionsabhängigkeit	92
6. Diskussion der Versuchsergebnisse	95
6.1 Schichtdicke	96
6.1.1 Berechnung der Absorptionskoeffizienten	96
6.1.2 Schichtdicken von PS in Toluol und PMMA in Anisol	99
6.1.3 Übertragungsverhältnis	103
6.2 Homogenität der gedruckten Schichten.....	107
6.2.1 Homogenität von in Toluol gelöstem Polystyrol.....	109
6.2.2 Der CV-Wert als Maß für die Schichthomogenität	113
6.2.3 Kategorisierung der Druckbilder	115
6.3 Qualitatives Druckprozessmodell.....	118
6.3.1 Entwicklung des Modells	118
6.3.2 Diskussion des Modells	124
6.4 Übertragbarkeit der Ergebnisse	127
6.4.1 Übertragbarkeit auf ein anderes Fluid: PMMA in Anisol	127
6.4.2 Übertragbarkeit auf andere Druckmaschinen	131
7. Zusammenfassung und Ausblick	142
8. Literaturverzeichnis	145
9. Anhang.....	158
9.1 Technische Spezifikationen und Materialdaten.....	158
9.2 Zusätzliche Diagramme.....	165
9.3 Darstellung ausgewählter Bilder von Druckergebnissen	181

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	[1/nm]	Absorptionskoeffizient
β	°	Spitzenwinkel von elektromechanisch gravierten Nöpfchen
γ	[-]	Linearisierungsfaktor (Gammawert)
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Scherrate
η	[mPas]	Dynamische Viskosität
θ	°	Kegelwinkel des Kegels bei einer Kegel-Platte Messgeometrie
λ	[nm]	Wellenlänge
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ	[mN/m]	Oberflächenspannung
$\sigma_{dispers}$	[mN/m]	Disperser Anteil der Oberflächenspannung
σ_{polar}	[mN/m]	Polarer Anteil der Oberflächenspannung
τ	[Pa]	Schubspannung
ν	[m ² /s]	Kinematische Viskosität
φ	[-]	Übertragungsverhältnis
ω	[1/s]	Kreisfrequenz

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	[m ²]	Fläche
a_H	[m]	Halbe Näpfchenbreite des Halbtonnäpfchens
a_V	[m]	Halbe Näpfchenbreite des Volltonnäpfchens
b_H	[m]	Näpfchentiefe des Halbtonnäpfchens
b_V	[m]	Näpfchentiefe des Volltonnäpfchens
C	[-]	Kontante zur Veränderung des Schwellenwertes zur Fehlerkorrektur
Ca	[-]	Kapillarzahl
c_v	[-]	Volumenanteil des Feststoffs im Fluid
CV	[-]	Variationskoeffizient
CV_d	[-]	Variationskoeffizient der Schichtdicke
CV_g	[-]	Variationskoeffizient der Graustufenwerte
d	[nm]	Schichtdicke
\bar{d}	[nm]	Mittlere Schichtdicke
d_N	[nm]	Naßschichtdicke
e_i	[a.u.]	Geänderte Graustufenwerte
\vec{e}	[a.u.]	Testvektor der geänderten Graustufenwerte
g_0	[a.u.]	Graustufenwert der Schichtdicke null
\bar{g}	[a.u.]	Graustufen-Mittelwert
g_i	[a.u.]	Verbleibende Graustufenwerte nach der Fehlerkorrektur
h	[m]	Höhe des Meniskus bei der Filmspaltung
I	[a.u.]	Intensität
I_0	[a.u.]	Eingestrahlte Intensität

M	[Nm]	Drehmoment
N	[a.u.]	Faktor N des CV-Wertes
N_g	[a.u.]	Faktor N des CV-Wertes bei linearer Berechnung
N_d	[a.u.]	Faktor N des CV-Wertes bei logarithmischer Berechnung
p_i	[a.u.]	Graustufenwerte aller Pixel
\bar{p}	[a.u.]	Graustufen-Mittelwert aller Pixel
\vec{p}	[a.u.]	Vektor der Graustufenwerte aller Pixel
R	[1/m ³]	Geometriefaktor der Kegel-Platte Messgeometrie
r	[m]	Radius des Kegels der Kegel-Platte-Messgeometrie
s_d	[nm]	Standardabweichung der Schichtdicke
s_g	[a.u.]	Standardabweichung der Graustufenwerte
s_p	[a.u.]	Standardabweichung der Graustufenwerte aller Pixel
SV	[ml/m ²]	Schöpfvolumen
T	[°C]	Temperatur
t	[s]	Levelingzeit
v	[m/s]	Geschwindigkeit
v_s	[m/s]	Geschwindigkeit der Spaltung
V_H	[m ³]	Näpfchenvolumen des Halbtonnäpfchens
V_V	[m ³]	Näpfchenvolumen des Volltonnäpfchens
W	[1/°]	Geometriefaktor der Kegel-Platte Messgeometrie
X	[m]	Abstand des Meniskus vom Mittelpunkt der Zone, in der der Tiefdruckzylinder das Substrat berührt
x	[%]	Halbton

Abkürzungen

a.u.	Arbitrary unit
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
NA	Numerische Apertur
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organic Light-Emitting Diode (Organische Leuchtdiode)
OPV	Organische Photovoltaik
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PSI	Phase-Shift-Interferometry (Phasenverschiebungs-Interferometrie)
RFID	Radio-Frequency Identification
VSI	Vertical-Scanning-Interferometry (Weißlicht-Interferometrie)

1. Einleitung und Zielsetzung

Die druckbare Elektronik hat in der Forschung, aber auch in der Industrie, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Als Produktionstechnik für diese neuartige Technologie kommt die Drucktechnik infrage. Eingesetzt werden Druckverfahren, mit denen seit vielen Jahren erfolgreich die Produktion von grafischen Erzeugnissen durchgeführt wird. Dieser neue Anwendungsbereich der Drucktechnik, das funktionale Drucken, führt zu neuen wissenschaftlichen Herausforderungen. Für viele Druckverfahren existieren zudem wenig wissenschaftliche Beschreibungen oder geschlossene physikalische Modelle der Prozesse. Für das grafische Drucken ist dies meist auch nicht notwendig, da viel Erfahrung über die Abhängigkeit von Einflussparametern auf die Prozesse existiert. Durch eine starke Standardisierung von Materialien und Prozessen können gleichbleibende Ergebnisse auf verschiedenen Druckmaschinen erzielt werden. Eine Übertragung dieser Erkenntnisse auf das funktionale Drucken ist oft nicht möglich, da sich die an den Prozess gestellten Anforderungen und die verwendeten Materialien vom grafischen Druck unterscheiden.

Im grafischen Drucken wird der Tiefdruck als Verfahren für größte Auflagen verwendet, dessen Marktanteil beständig sinkt [1]. Im funktionalen Drucken wird der Tiefdruck jedoch als Produktionsverfahren mit großem Potential gesehen [2]. Es gibt zahlreiche Parameter, die im Tiefdruck Einfluss auf das Druckergebnis haben. Viele dieser Parameter werden im grafischen Druck aus Erfahrung oder durch Erprobung eingestellt oder festgelegt. Diese Erfahrung ist im Zusammenhang mit funktionalen Materialien nicht vorhanden. Daher wird das Drucken funktionaler Materialien im Tiefdruck vermehrt wissenschaftlich untersucht. Auch die Charakterisierung von gedruckten Schichten im funktionalen Drucken erfordert weitere wissenschaftliche Arbeit, da viele der im grafischen Drucken etablierten Verfahren nicht angewendet werden können. Oberflächenmesstechnik, wie sie für unterschiedliche andere Anwendungszwecke bekannt ist, kann zwar zur Charakterisierung gedruckter Schichten verwendet werden, bietet jedoch, aufgrund der geringen Geschwindigkeit und Messfläche, nicht die Möglichkeit einer echten Qualitäts- oder Prozesskontrolle.

In dieser Arbeit werden zwei wichtige Einflussparameter auf den Tiefdruck untersucht: die Druckform und die Fluidviskosität. Um den Einfluss der Parameter beurteilen zu können, wird eine optische Messtechnik eingesetzt, die eine großflächige und schnelle Untersuchung der Schichten ermöglicht. Als Ziel der Arbeit steht ein besseres Verständnis der Veränderung Schichtdicke und Schichthomogenität mit den angesprochenen Einflussparametern bei dem verdrucken von funktionalen Materialien.

1.1 Funktionales Drucken

Im Handbuch der Printmedien, dem Standardwerk der Drucktechnik wird das Drucken definiert als eine Art des Vervielfältigens, „bei dem zur wiederholbaren Wiedergabe von Informationen (Bild, Grafik, Text) Druckfarbe auf einen Bedruckstoff unter Verwendung eines Druckbildspeichers (z.B. einer Druckform) aufgebracht wird“ [3]. Diese Definition hatte viele Jahre Gültigkeit, mit dem Beginn des funktionalen Druckens muss diese jedoch erweitert werden. Im grafischen Drucken wird das Druckbild (Bild, Grafik, Text) in den meisten Fällen vor dem Druck gerastert, also in einzelne Rasterpunkte zerlegt (siehe Abbildung 1.1). Die Größe der Rasterpunkte richtet sich nach der Rasterweite. Bei einer Rasterweite von 60 Linien/cm sind die Rasterpunkte ca. 170 μm groß, dies ist ausreichend um bei einem menschlichen Betrachter die Illusion einer geschlossenen Fläche zu erzeugen [3]. Die Farben werden dann einzeln aufgetragen, die Schichtdicken der Druckfarben liegen im Bereich von wenigen Mikrometern, dies genügt um einen ausreichenden Farbeindruck zu erzeugen.

Das funktionale Drucken hat zum Ziel, Strukturen aus funktionalen Materialien zu erzeugen. Diese sollen zu einem funktionierenden Bauteil (Device) verarbeitbar sein. Diese funktionalen Materialien werden wie Druckfarbe mittels Drucktechnologie aufgetragen, in einigen Schichten übereinander. Die gedruckten Strukturen bestehen meist aus feinen Linien oder geschlossenen Vollflächen. Ein gerastertes Druckergebnis ist im funktionalen Drucken nicht gewünscht, da die funktionalen Eigenschaften der Schichten über die gesamte Fläche vorhanden sein müssen. In Abbildung 1.1 sind vergrößerte Aufnahmen von einem typischen grafischen Druck und einer funktionalen Schicht gezeigt.

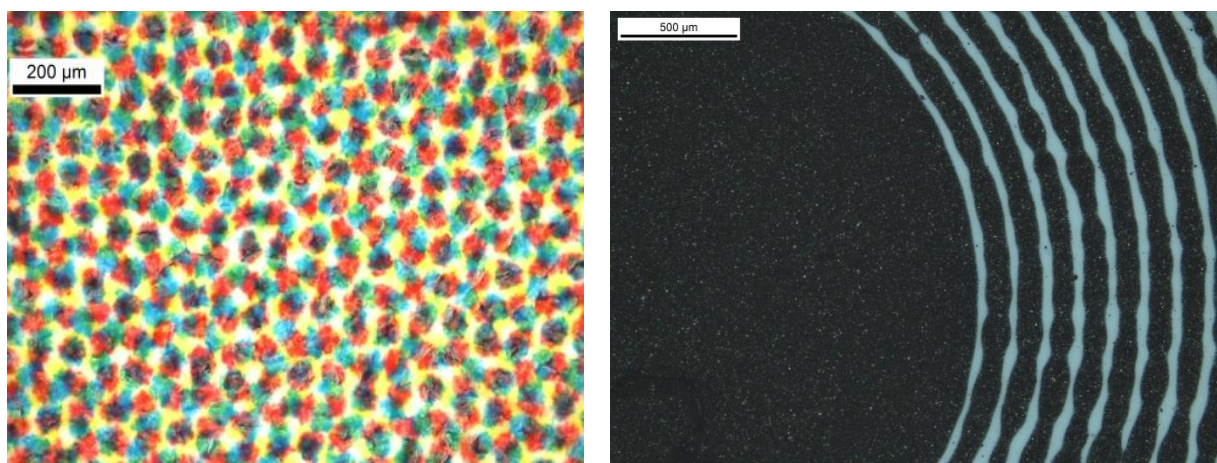


Abbildung 1.1: Vergleich zwischen grafischen und funktionalen gedruckten Schichten. Links: ein typisches Farbraster, Rechts: gedruckte funktionale Fläche und Linien.

Um die Leistung von funktionalen Bauteilen zu verbessern, wird die minimale, druckbare Strukturgröße immer weiter reduziert. Gegenwärtig sind Linien und Abstände von ca. 20 μm möglich [4]. Da die Bauteile im funktionalen Drucken (Devices) meist aus mehreren Schichten bestehen, die übereinander prozessiert werden, ist eine genaue Registerhaltigkeit der Schichten zueinander nötig. Funktionale Materialien müssen zusätzlich in einem sehr großen Schichtdickenbereich, von wenigen Nanometern für Halbleiterschichten bis zu vielen Mikrometern für Sensorik und leitende Strukturen, aufgetragen werden. Um optimale Funktionalität und gleichbleibende Bedingungen im gesamten Device zu erhalten, darf die Dicke der Schicht nur geringe Abweichungen aufweisen. Die Schichthomogenität spielt eine sehr große Rolle. Diese kurze Aufzählung der Unterschiede zwischen dem grafischen und dem funktionalen Drucken zeigt, dass sich die Anforderungen an die Drucktechnik durch das funktionale Drucken verändern.

Im funktionalen Drucken finden die meisten konventionellen Druckverfahren, die auch im grafischen Drucken eingesetzt werden, Anwendung. Am weitesten verbreitet sind Flexo- und Tiefdruck. Diese Verfahren zeichnen sich durch die Möglichkeit aus, niederviskose Fluide verarbeiten zu können, was häufig einen kritischen Parameter im funktionalen Drucken darstellt. Der Flexodruck bietet zwar den Vorteil günstiger Druckformen, es treten jedoch Probleme mit der Lösemittelbeständigkeit auf [5]. Der Offsetdruck findet nur sehr selten Anwendung, da die komplexe Farbformulierung mit funktionalen Fluiden meist nicht möglich ist. Für leitende Fluide, wie Graphen oder leitfähige Polymere, wurden jedoch erste Versuche durchgeführt [6]. Für dicke Schichten im Bereich von mehreren Mikrometern wird oft der Siebdruck eingesetzt. Dieses Verfahren wird am häufigsten für Sensoren, Leiterbahnen aus Metall oder Solarzellen angewendet [7]. Von den Digitaldruckverfahren wird vor allem der Inkjet verstärkt im funktionalen Drucken eingesetzt. Einfache Labor-Inkjetdrucker sind preisgünstig und können leicht bedient werden. So lassen sich schnell Ergebnisse von Tests mit neuen Devices oder Materialien erzielen, auch niederviskose Fluide sind leicht zu verarbeiten. Da eine Massenfertigung mit dem Inkjet jedoch momentan nicht für große Stückzahlen möglich ist, konzentriert sich die Forschung verstärkt auf die konventionellen Druckverfahren, vor allem auf Flexo- und Tiefdruck. Der Tiefdruck ist ein Druckverfahren, dass sich hervorragend für das funktionale Drucken eignet. Das Verfahren ist optimiert für den Einsatz von niederviskosen Fluiden. Alle Teile, mit denen das Fluid in Kontakt kommt, sind aus Metall, daher gibt es keine Probleme mit der Lösemittelbeständigkeit. Die Tiefdruckfarben, die im grafischen Tiefdruck eingesetzt werden, ähneln den im funktionalen Drucken eingesetzten Fluiden, da sie niederviskos und meist organische Lösemittel beinhalten. Auf den Tiefdruck wird im folgenden Kapitel 2 genauer eingegangen.

Außer den Druckverfahren werden vor allem Beschichtungsverfahren für die Herstellung von funktionalen Devices verwendet. Diese Verfahren sind aus anderen Industriebereichen (Klebertechnik, Papierherstellung, ...) bekannt und werden für den Einsatz mit organischen Materialien angepasst. Die wichtigsten Verfahren sind Schlitzdüsenbeschichtung, Vorhangsbeschichtung und Tiefdruck-Beschichtung. Im Gegensatz zu den Druckverfahren lassen sich die Schichten dabei nur sehr grob (streifenweise) strukturieren [8].

Das funktionale Drucken dient größtenteils dazu, Bauteile (Devices) herzustellen, die aus elektronischen Komponenten bestehen. Die Drucktechnik soll eine kostengünstigere Produktion dieser elektronischen Komponenten ermöglichen, als sie mit konventionellen Technologien möglich wäre. Die Leistungsfähigkeit von gedruckten Devices ist allerdings meist deutlich geringer als bei konventioneller, siliziumbasierter Elektronik. Außer der Anwendung im Low-Cost-Bereich sollen gedruckte Devices durch Flexibilität und Großflächigkeit neue Märkte erschließen [9], [10]. Beispiele für gedruckte oder druckbare Devices sind organische Leuchtdioden (OLEDs) [11], [12], organische Solarzellen (OPV) [8], [13], Dünnschichtbatterien [14], Sensoren [15], [16] und Aktoren [17], [18] oder RFID-Tags, bestehend aus organischen Dünnschichttransistoren (OFETs) [19]. Wichtig zu erwähnen ist aber, dass es bisher wenig kommerziell erhältliche Produkte gibt, die mit funktionalem Drucken hergestellt sind. Als Beispiele für Produkte der gedruckten Elektronik können gedruckte Leiterbahnen als Antennen oder für Sensoranwendungen [20], [21], gedruckte organische Solarzellen und Elektrolumineszenz-Panels [20] genannt werden. In Abbildung 1.2 sind einige Devices und elektrische Strukturen gezeigt, die am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren hergestellt wurden.

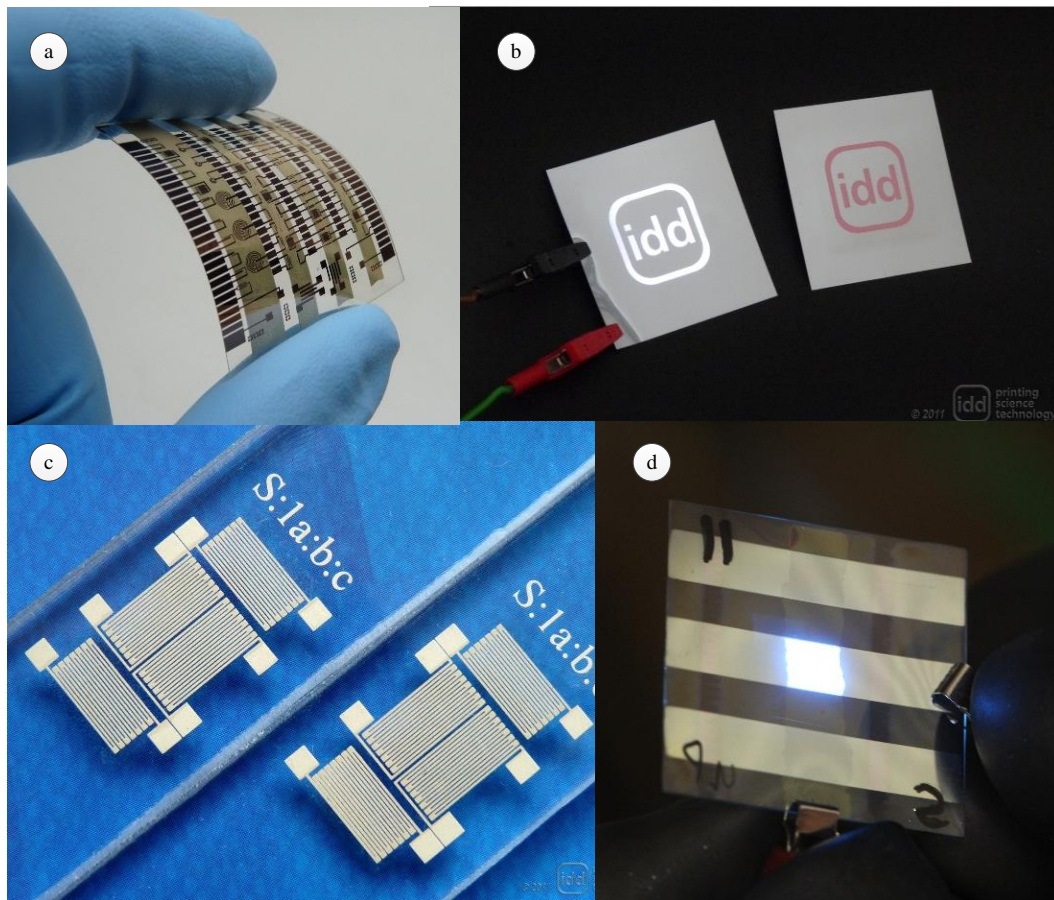


Abbildung 1.2: Am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren mittels funktionalem Drucken hergestellte Devices. a) gedruckte organische Feldeffekttransistoren (OEFTs) (Quelle: Dieter Spiehl), b) gedruckte Elektrolumineszenzpanels (Quelle: IDD), c) gedruckte Dehnungssensoren (Quelle: IDD), d) gedruckte organische Leuchtdiode (Quelle: Heidelberger Druckmaschinen AG).

Die Materialien im funktionalen Drucken erfüllen innerhalb der Devices unterschiedliche Funktionen. Es werden Materialien mit leitenden, halbleitenden und isolierenden Eigenschaften eingesetzt. Aufgebaut werden die Devices meist auf Polymerfolien, seltener kommt auch Papier zum Einsatz. Im Gegensatz zu Papier ist bei den eingesetzten Polymerfolien wenig Eindringen des Fluids in das Substrat möglich, was eine höhere Randschärfe ermöglicht. Die Benetzbarkeit der Folien lässt sich mit einer passenden Vorbehandlung verbessern. Die Barrierewirkung von Polymerfolien gegen Sauerstoff ist für empfindliche Materialien zu gering, daher wird auch Glas als Substratmaterial verwendet. Mit Glas sind auch Sinterprozesse bei hohen Temperaturen möglich, da Polymerfolien meist nur bis maximal 180°C beständig sind [22].

Die aufzutragenden Materialien im funktionalen Drucken müssen für die meisten Druckverfahren als Flüssigkeiten vorliegen. Die festen Grundmaterialien müssen also in die

flüssige Form überführt werden. Sind diese löslich, so werden sie in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Dabei kann man zwischen Polymeren und kleinen Molekülen (small-molecules) unterscheiden. Polymere sind chemische Verbindungen mit sich wiederholenden gleichartigen Einheiten. Diese können gradlinig oder verzweigt ausgeführt sein, ihre große molare Masse unterscheidet sie von den kleinen Molekülen. Polymere beeinflussen meist die rheologischen Eigenschaften der Lösungen, wo hingegen Lösungen aus kleinen Molekülen meist ähnliche Eigenschaften wie die reinen Lösemittel haben [23]. Gelöst werden die Materialien in organischen Lösemitteln wie z.B. Ethanol, Anisol oder Toluol. Sind die Stoffe nicht löslich, wird eine kolloide Suspension gebildet, die ohne die Zugabe von Stabilisatoren meist sedimentiert. Auch hier beeinflusst der Feststoffgehalt die Rheologie der Fluide. Die kontinuierliche Phase der Suspensionen kann aus einem organischen Lösemittel bestehen, aber auch Wasser wird dafür eingesetzt.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

In der vorliegenden Arbeit werden Einflussparameter auf die Schichtdicke und Schichthomogenität von im Tiefdruck hergestellten Polymerschichten untersucht. Mit dem Begriff Schichthomogenität ist in diesem Fall die Ebenheit der Schicht, also die Schwankung der Schichtdicke gemeint. Der Begriff Schichthomogenität kann auch als Einheitlichkeit der Schichtmorphologie (Zusammensetzung der Schicht) verwendet werden. In dieser Untersuchung bezieht er sich jedoch ausschließlich auf die Ebenheit der Oberfläche der Schicht.

Die Schichthomogenität kann großen Einfluss auf die Funktionalität von Schichten im funktionalen Drucken haben. Als Beispiel können gedruckte organische Leuchtdioden dienen. In Abbildung 1.3 ist ein möglicher Schichtaufbau einer OLED gezeigt. Diese besteht aus übereinander prozessierten Schichten von definierter Dicke. Wenn an den beiden Elektroden eine Spannung angelegt wird, entsteht ein elektrisches Feld, welches unter anderem von der Schichtdicke der Emitterschicht abhängt. Die Leuchtstärke der OLED hängt wiederum vom elektrischen Feld ab. Schwankungen in der Schichtdicke der Emitterschicht führen also zu einem inhomogenen elektrischen Feld, was ein ungleichmäßiges Leuchten der OLED zur Folge hat [24]. In Abbildung 1.3 ist das Schema einer OLED mit schwankender Schichtdicke in der Emitterschicht dargestellt. Die fertige OLED zeigt Inhomogenitäten in der leuchtenden Fläche.

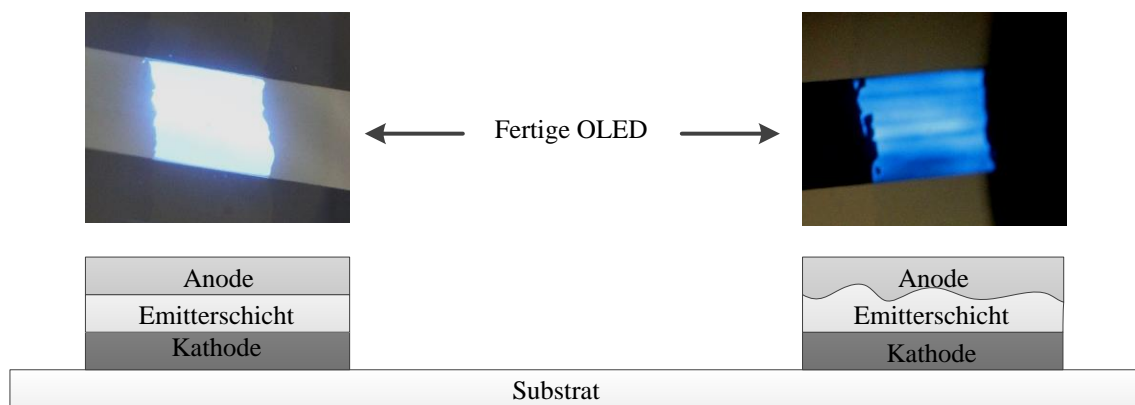


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau einer idealen OLED (links) und einer OLED mit Schichtdickenschwankungen in der Emitterschicht (rechts). Die fertige, leuchtende OLED zeigt im Fall der inhomogenen Emitterschicht Schwankungen in der Leuchtstärke. (Bildquelle: Heidelberger Druckmaschinen AG)

Dies ist nur ein Beispiel für den Einfluss der Schichthomogenität auf die Performance von Bauteilen im funktionalen Drucken. Die Homogenität einer gedruckten Schicht hängt maßgeblich vom Druckprozess und dem nachfolgenden strömungsmechanischen Prozessen innerhalb einer dünnen, flüssigen Fluidschicht und der nachfolgenden Trocknung ab. Die trockene Schicht aus dem gedruckten Material ist das Ergebnis dieser drei Prozesse. Bei einer theoretischen Untersuchung können die Prozesse getrennt voneinander betrachtet und deren Einfluss auf die Schichthomogenität untersucht werden. Bei einem experimentellen Vorgehen ist dies mit großem Aufwand verbunden. Daher wird das Ergebnis dieser drei Prozesse in Form der trockenen Schicht untersucht. Der Einfluss von einzelnen Parametern auf die Homogenität der gedruckten Schicht (also auf den gesamten Prozess) wird in dieser Arbeit untersucht und möglichst viele weitere Einflussparameter werden konstant gehalten. So wird der gesamte Prozess der Schichtherstellung gemeinsam untersucht und als einen zusammengehörigen Teil betrachtet. In dieser Arbeit wird der Einfluss von zwei Parametern genauer untersucht: der Druckform und der Fluidviskosität. Handelt es sich bei dem Parameter Druckform ausschließlich um einen Parameter, der für den Druckprozess von Bedeutung ist, ist die Fluidviskosität hingegen ein Parameter, der alle Teile des Herstellungsprozesses beeinflusst.

Die Veränderung der Schichthomogenität soll in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern untersucht werden. Dabei wird bei der Druckform, durch Veränderung der Gravur, das maximal übertragbare Fluidvolumen (Schöpfvolumen) variiert. Es werden ausschließlich elektromechanisch gravierte Tiefdruckformen eingesetzt. Als verdruckte Materialien werden Polymerlösungen verwendet, da dabei die Fluidviskosität durch die Veränderung des Feststoffgehalts leicht angepasst werden kann. Zusätzlich wird diese Materialklasse häufig im

funktionalen Drucken eingesetzt, sodass das verwendete Material als Referenzmaterial für andere Anwendungen dienen kann. Außer der Homogenität der Schicht wird auch die absolute Schichtdicke untersucht.

Um diese Ziele zu erreichen, wird eine Auswertungsmethode benötigt, die gedruckte Proben schnell und auf einer großen Fläche analysieren kann. Konventionelle 3d-Profilometrie kann die Schichten zwar exakt analysieren, ist jedoch für großflächiges Messen kaum anwendbar. Daher wird ein handelsüblicher Scanner für die Messungen eingesetzt. Für die Darstellung der Ergebnisse wird ein Parameter eingeführt, der eine vergleichbare Gegenüberstellung der unterschiedlichen Druckergebnisse, unabhängig von der Art der Inhomogenitäten, ermöglicht.

Nach einer Einführung in die Grundlagen des Tiefdruckverfahrens im folgenden 2. Kapitel werden in Kapitel 3 verschiedene Charakterisierungsmethoden für die Parameter dieser Untersuchung (Fluid und Tiefdruckform) und der gedruckten Schicht vorgestellt. Es folgt die Beschreibung der verwendeten Maschinen, Materialien und der Versuchsdurchführung im Kapitel 4. Die Beschreibung der Auswertungsmethode folgt im 5. Kapitel. Darin ist eine Beschreibung des Messaufbaus und die Berechnungsmethodik des Homogenitätsparameters und der Schichtdicken beschrieben, gefolgt von der Diskussion von Einflussparametern auf das Messsystem. Im Kapitel 6 werden die Versuchsergebnisse der Versuchsreihen in Bezug auf die Schichtdicke und Schichthomogenität diskutiert und ein qualitatives Druckprozessmodell gebildet. Nach einer Betrachtung der Übertragbarkeit der Ergebnisse wird die Arbeit mit der Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und einem Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten abgeschlossen. Der Anhang beinhaltet zusätzliche Diagramme der Versuchsreihen und technische Spezifikation sowie Datenblätter verwendeter Maschinen und Materialien. Im nun folgenden Abschnitt wird das Arbeitsumfeld, in dem diese Dissertation entstanden ist, skizziert.

1.3 Arbeitsumfeld der Dissertation

Die Motivation für viele der Fragestellungen in der vorliegenden Arbeit entstand aus dem Forschungsprojekt „NanoPEP“, welches im Spitzencluster Forum Organic Electronics als ein Querschnittsprojekt zur Analyse und Weiterentwicklung der Drucktechnik auf die Anforderungen des funktionalen Druckens am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren, in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Heidelberger Druckmaschinen AG und BASF SE durchgeführt wurde. Für eine erfolgreiche Anpassung von vorhandener Druckverfahrenstechnik für das funktionale Drucken ist ein genaueres Verständnis der Vorgänge im Druckprozess von großer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit soll daher einen

Teil zum besseren Verständnis von Einflussparametern auf den Tiefdruckprozess beitragen. Auch die Entwicklung und der Einsatz von geeigneter Messtechnik ist für die effektive Analyse von gedruckten Schichten von großer Wichtigkeit und wurde im Projekt vorangetrieben.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren angefertigt und ist durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit unterschiedlichen anderen Forschungsarbeiten geprägt worden. Vor allem im Forschungsbereich funktionales Drucken wird an vielen unterschiedlichen Themenbereichen geforscht, welche jedoch immer Überlappungen aufweisen. Bornemann und Sauer arbeiten an der Übertragung von Modellen von Farbspaltungs- und Filmbildungsmechanismen auf die Drucktechnik [23]. Bornemann forscht zusätzlich an neuartiger optischer Messtechnik für ultradünne Schichten. Thieme beschäftigt sich auch mit dem Tiefdruck und der Optimierung der Maschinenteknik für das funktionale Drucken [25]. Die Analyse von Farbspaltungsvorgängen an strukturierten Oberflächen ist das Forschungsthema von Griesheimer [26]. Theopold untersucht die Einwirkung von Lösemittel auf Flexodruckformen [5] und Ranfeld forscht an der Anwendung des Flexodruckverfahrens zu Herstellung von Source-Drain-Elektroden für OFETs [27]. Haas beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von dielektrischen Stapelaktoren [28], Spiehl und Ganz arbeiten an der drucktechnischen Optimierung von organischen Transistoren [29]. Die Eignung des Heißprägeverfahrens für das funktionale Drucken erforscht Lyashenko [30].

2. Grundlagen des Tiefdruckverfahrens

In dieser Arbeit wird der Tiefdruck eingesetzt, um Schichten aus funktionalem Material zu erzeugen. Im Vergleich zu anderen Druckverfahren ist der Aufbau eines Tiefdruckwerks relativ einfach, jedoch beeinflussen viele Einflussparameter die gedruckten Schichten. Obwohl der Tiefdruck im grafischen Drucken seit vielen Jahren erfolgreich als Produktionsverfahren eingesetzt wird, sind vor allem im funktionalen Drucken die Zusammenhänge zwischen Einflussparametern und Druckergebnis nicht vollständig erforscht. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Grundlagen des Tiefdruckverfahrens geben und einige Erkenntnisse zu den Einflussparametern darstellen. Für weitere Informationen zum Tiefdruckverfahren wird auf die Fachliteratur verwiesen [31], [32], [33].

Im ersten Teil des Kapitels wird das Tiefdruckverfahren grundsätzlich beschrieben. Dabei wird eine Beschreibung des Verfahrens in einzelne Unterprozesse verwendet. Die daraus abgeleiteten wichtigsten Einflussgrößen auf den Tiefdruckprozess werden daraufhin kategorisiert und genauer diskutiert. Relevante Veröffentlichungen, die einige Einsatzmöglichkeiten des Tiefdrucks im funktionalen Drucken darstellen, werden zum Abschluss des Kapitels vorgestellt.

2.1 Verfahrensbeschreibung

Der Tiefdruck zählt zu den konventionellen Druckverfahren, die sich durch eine permanente Druckform auszeichnen. Der Aufbau eines Tiefdruckwerks ist, verglichen mit anderen Druckverfahren, sehr einfach. In den meisten Fällen wird nur ein Zylinder und eine Walze zum Auftrag des Fluids auf den Bedruckstoff benötigt.

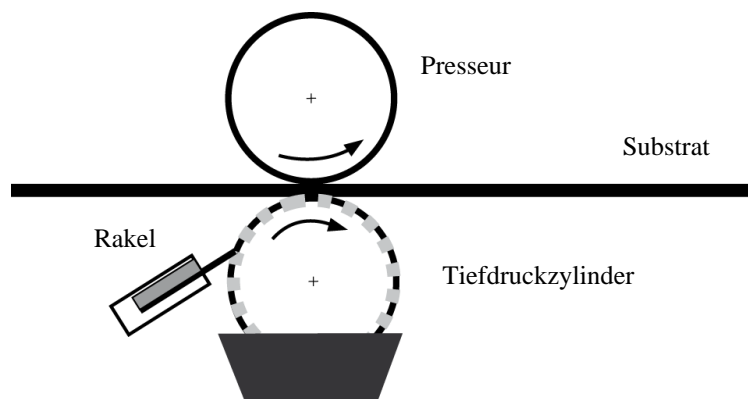


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Tiefdruckprozesses. (Quelle: IDD)

In den Druckformzylinder sind Näpfchen (kleine Vertiefungen) in Form des Druckbilds eingraviert, die durch Rotation des Formzylinders in der Farbwanne überschüssig mit Fluid gefüllt werden. Für die Farbzuführung existieren auch andere technische Lösungen wie zum Beispiel eine geschlossene Kammerrakel. Nachdem die Gravur gefüllt wurde, streift eine Rakel das überschüssige Fluid ab. Danach wird das Fluid in der Druckzone mit dem Substrat in Kontakt gebracht und übertragen. Die Druckkraft wird von dem elastisch beschichteten Presseur erzeugt. Der gravierte Druckformzylinder wird Tiefdruck- oder Tiefdruckformzylinder genannt.

Das Tiefdruckverfahren lässt sich direkt und indirekt durchführen. Außer dem hier beschriebenen direkten Rakeltiefdruck, existieren weitere Verfahrensvarianten des Tiefdrucks. Für den Sicherheitsdruck von Banknoten oder Aktien wird der Stichtiefdruck (Intaglio) eingesetzt. Im Gegensatz zum Rakeltiefdruck enthält die Druckform keine Näpfchen, sondern das Druckbild wird direkt in Form von feinen Linien eingraviert. Die so herstellbare Qualität ist mit keinem anderen Verfahren zu erzeugen und erhöht die Fälschungssicherheit. Zur Farbübertragung wird eine hohe Druckkraft benötigt, so dass Reliefstrukturen, ähnlich denen von Prägungen, erzeugt werden. Bei der indirekten Verwendung der Tiefdruckverfahren wird ein zusätzlicher Gummizylinder eingesetzt um das Fluid aufzutragen. Im funktionalen Drucken wird meist der direkte Tiefdruck verwendet, da die schnell-verdunstenden Lösemittel zu einer Trocknung auf dem Gummizylinder führen. Die kommerziellen Einsatzgebiete indirekten Tiefdrucks sind das Bedrucken von harten, unelastischen Werkstoffen wie Holz, Glas oder Blech. Eine Abwandlung des Tiefdrucks stellt der Tampondruck dar. Bei diesem indirekten Tiefdruck wird das Fluid aus einer ebenen Tiefdruckform mittels eines Stempels (Tampon) auf das Substrat übertragen. Die hochviskose Druckfarbe trocknet dabei auf dem Tampon leicht an und wird dann aufgrund von Adhäsion nahezu vollständig auf das Substrat übertragen. Eingesetzt wird der Tampondruck um gekrümmte Oberflächen wie zum Beispiel

Flaschendeckel oder Dosen zu bedrucken. Die folgenden Kapitel beziehen sich auf den Rakeltiefdruck, welcher in den Versuchen dieser Arbeit zum Einsatz kam.

Im grafischen Druck wird das Tiefdruckverfahren vor allem zu Herstellung von Druckprodukten mit sehr großen Auflagen (oft mehrere Millionen Stück) verwendet. Dies ist bestimmt durch die Tatsache, dass der Druckformzylinder sehr langlebig, aber auch teuer in der Herstellung ist. Wichtige Produkte sind daher Magazine, Kataloge und qualitativ hochwertige Verpackungen. Industrielle Tiefdruckmaschinen gehören zu den schnellsten und produktivsten Druckmaschinen überhaupt. Sie sind fast immer als Rollenmaschinen ausgeführt und arbeiten bei bis zu 15 m/s [34]. Eine Nischenanwendung stellt der Bogentiefdruck dar, der zu Veredelung von Druckprodukten eingesetzt wird. Als Beschichtungsverfahren kommt der Tiefdruck in verschiedenen anderen Industrien zum Einsatz. Im Gegensatz zum Tiefdruck kommt bei der Tiefdruck-Beschichtung (Gravure-Coating) eine vollflächig gravierte Druckform zum Einsatz und meist werden die Substratbahn und der Beschichtungszyylinder mit Schlupf oder gegenläufig betrieben [35].

Der Tiefdruckprozess kann in verschiedene Unterprozesse zerlegt werden, die einzeln charakterisiert werden können [33], [34]. In der Abbildung 2.2 sind diese Teilprozesse dargestellt, sie orientieren sich an dem Weg des Fluids vom Reservoir bis auf das Substrat. Im folgenden Abschnitt werden diese kurz erläutert, Details zu den Einflussparametern werden in Kapitel 2.2 beschrieben.

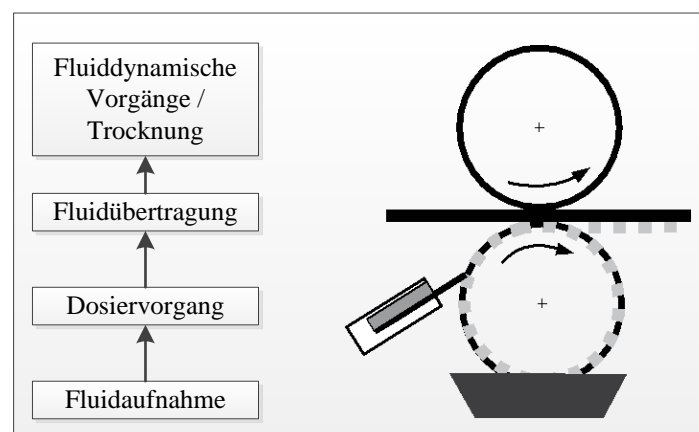


Abbildung 2.2: Unterteilung des Tiefdruckprozesses in Unterprozesse (nach [33]).

Im ersten Teilprozess der **Fluidaufnahme** wird das Fluid in einem Reservoir in Kontakt mit dem Tiefdruckzylinder gebracht. Dieser rotiert in dem Fluidvorrat, dabei werden die Näpfchen mit dem Fluid gefüllt, die nicht-gravierten Bereiche werden mit Fluid benetzt. Diese Füllung der Näpfchen ist nicht vollständig, die Oberfläche des Fluids im Näpfchen

liegt, je nach Kontaktwinkel von Fluid zur Zylinderoberfläche, höher oder niedriger. Zusätzlich kann bei dem Befüllungsvorgang Luft eingeschlossen werden, was zu Verringerung des übertragbaren Volumens führt. Denselben Effekt kann die Trocknung von Fluidresten in den Näpfchen haben [36].

Das überschüssige Fluid wird von der Rakel entfernt. Für diesen **Dosiervorgang** wird meist ein geschliffenes Rakelmesser aus Stahl eingesetzt, dass unter einem bestimmten Rakelwinkel ($45\text{-}80^\circ$ [32]) und einer bestimmten Rakelkraft an den Tiefdruckzylinder gedrückt wird. Die Rakel gleitet dabei auf den ungravierten Stellen des Tiefdruckzylinder und auf den Stegen zwischen den Näpfchen, auf denen sich ein Schmierfilm aus Druckfluid bildet. Lokale Abnutzung kann zu sog. Rakelstreifen führen, die die Druckqualität deutlich verringern. Um einen gleichmäßigen Verschleiß zu garantieren, changiert die Rakel an dem Zylinder [31].

In der Druckzone (auch Nip genannt) findet die **Fluidübertragung** auf das Substrat statt. Der Presseur drückt das Substrat gegen den Tiefdruckzylinder und bringt es so mit dem Fluid in Kontakt. Dieses benetzt nun das Substrat und das in Kontakt stehende Fluidvolumen wird gespalten, wobei ein Teil des Fluids übertragen wird. Das Übertragungsverhalten ist von verschiedenen Parametern abhängig, worauf im weiteren Verlauf eingegangen wird.

Nach dem Übertrag des Fluids laufen bei der Trocknung verschiedene **fluiddynamische Vorgänge** ab, die darüber entscheiden, ob sich ein geschlossener Film bildet. Zusätzlich können die während der **Trocknung** ablaufenden Konzentrationsänderungen des Feststoffs im Fluid zu Instabilitäten führen, woraus eine inhomogene Schicht entsteht.

2.2 Einflussparameter auf den Tiefdruckprozess

Trotz des einfachen Aufbaus ist der Tiefdruck ein komplexer Prozess auf den unterschiedliche Einflussgrößen wirken. In jedem der genannten Unterprozesse haben diese Einflussgrößen unterschiedliche Auswirkungen. In der Abbildung 2.3 sind die Gruppen von Einflussgrößen, (genannt sind hier nur Haupteinflussgrößen), deren Parameter und die Auswirkungen auf den Prozess dargestellt.

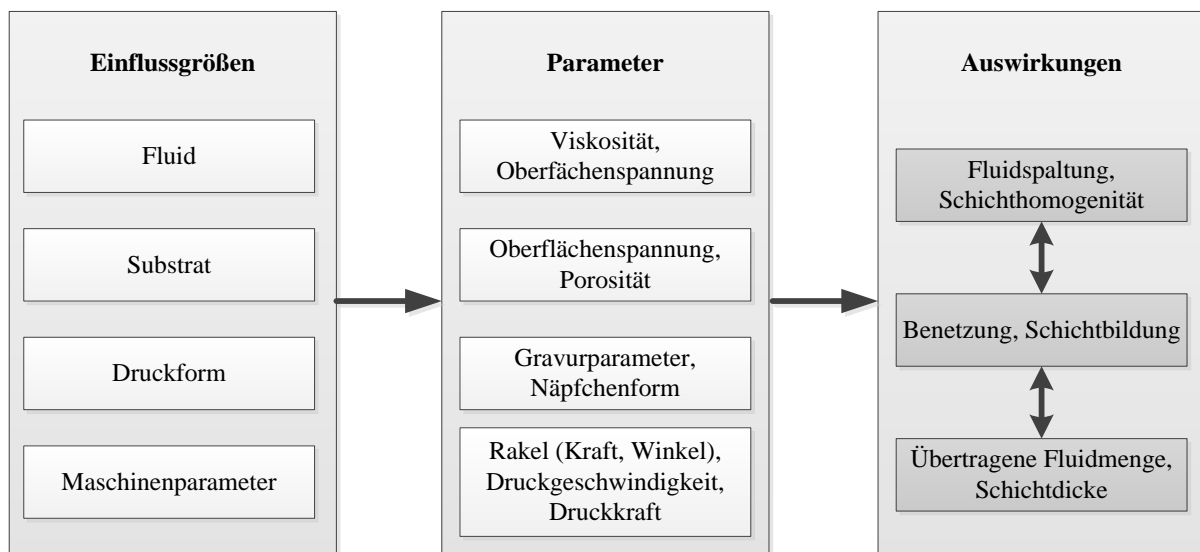


Abbildung 2.3: Haupteinflussgrößen auf den Tiefdruckprozess, deren wichtigste Parameter und die Auswirkungen auf den Prozess.

Als Haupteinflussgrößen können die am Druckprozess beteiligten Materialien (Fluid, Substrat) und die einstellbaren Parameter an der Druckmaschine bezeichnet werden. Da die Druckform einen großen Einfluss auf das Druckergebnis hat, wird diese getrennt von den anderen Maschinenparametern behandelt. Die unterschiedlichen Parameter der Einflussgrößen haben Auswirkungen auf den Druckprozess und die gedruckte Schicht. Jede dieser Auswirkungen steht in Beziehung zu den anderen. Es handelt sich hier nur um eine Auswahl der wichtigsten Einflussgrößen, es gibt zusätzlich noch indirekte Einflussgrößen wie zum Beispiel Umgebungsbedingungen. Diese haben jedoch keinen direkten Einfluss auf den Prozess, sondern beeinflussen andere Größen wie Fluid oder Substrat. Eine ähnliche Kategorisierung der Einflussgrößen findet sich in der Veröffentlichung von Michels [24].

In den folgenden Abschnitten werden die Einflussgrößen, deren Parameter und die Auswirkungen auf den Prozess genauer analysiert.

2.2.1 Einfluss des Fluids

An fast allen Stellen des Druckprozesses hat das eingesetzte Fluid Auswirkungen auf das Druckergebnis. Die wichtigsten Fluidparameter sind dabei die Viskosität und Oberflächenspannung. Diese Eigenschaften sind jedoch nicht statisch, sie hängen von weiteren Parametern ab. Vor allem die Temperatur und die strömungsmechanische Beanspruchung des Fluids sind dabei von großer Bedeutung. Im Kapitel 3.1 werden diese Größen genauer beschrieben und definiert.

Bei der Übertragung von Fluid auf ein Substrat kommt es zur einer Spaltung des Fluids und ein Teil wird auf das Substrat übertragen. Dabei kann es zu unterschiedlichen Spaltungsmechanismen kommen. Nach Hübner [37] lassen sich diese in zwei Klassen unterteilen, die Film- und die Punktsplaltung (siehe Abbildung 2.4). Vor allem im Flexo- und Offsetdruck von Volltonflächen kommt es zur Farbspaltung der ersten Klasse, der Filmsplaltung. Modellhaft dargestellt werden kann dies durch einen geschlossenen Fluidfilm, der zwischen zwei sich voneinander entfernenden Oberflächen gespalten wird, wobei es zu Instabilitäten kommen kann. Diese Instabilität resultiert in einer inhomogenen Schicht, die sich jedoch, je nach Fluidverhalten, getrieben von der Oberflächenspannung wieder zu einer geschlossenen und homogenen Schicht ausgleichen kann. Auch beim Tiefdruck kann dies auftreten. Bei der Verwendung von niederviskosen Materialien oder sehr kleinen Stegen zwischen den Näpfchen, kann sich in der Druckzone eine Fluidlamelle bilden und eine Filmsplaltung findet statt.

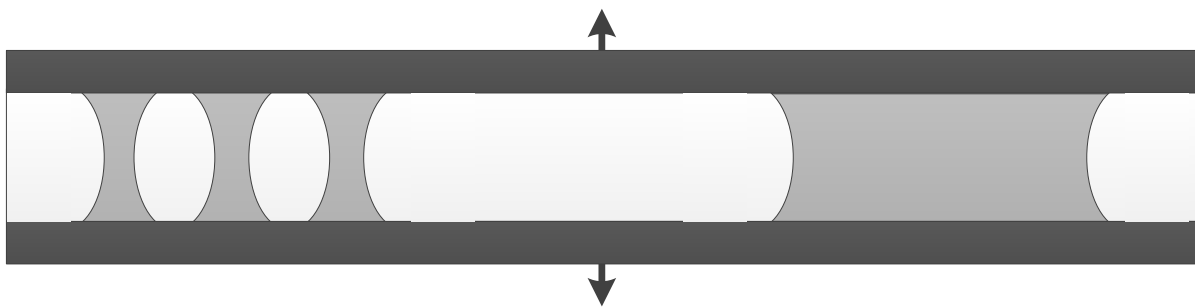


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der beiden Farbspaltungsklassen nach Hübner [37]: Punktsplaltung (links), Filmsplaltung (rechts).

Zum Herstellen von einzelnen Druckpunkten wird die Viskosität der Druckfarbe meist so eingestellt, dass eine Punktsplaltung stattfindet (Farbspaltung zweiter Klasse [37]). Dabei wird angenommen, dass das Fluid aus den Näpfchen sich einzeln spaltet, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Als Modell kann hier ein Fluidtropfen dienen, der zwischen zwei Platten gespalten wird. Dabei kommt es zu deutlich weniger Instabilitäten als bei der Filmsplaltung. Zur Erzeugung einer homogenen Schicht müssen die einzelnen Fluidtropfen jedoch nach der Übertragung zusammenlaufen. Eine neuere Darstellung der Farbspaltungsklassen bezogen auf den Flexodruck wird zeitgleich mit dieser Arbeit von Griesheimer [26] erstellt.

Nach Hübner [37], Behler [38] und Voß [39], wird die Stabilität einer Fluidsplaltung maßgeblich von der vorherrschenden Kapillarzah Ca beeinflusst. Dies ist eine dimensionslose Kenngröße, die von den Reibungs- und Oberflächenspannungseffekten und

der charakteristischen Geschwindigkeit abhängt. η steht dabei für die Viskosität, σ für die Oberflächenspannung und v_s für die Geschwindigkeit der Spaltung.

$$Ca = \frac{\eta}{\sigma} * v_s \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Sobald das Fluid auf das Substrat übertagen wurde, laufen strömungsmechanische Vorgänge ab, welche die Schichtbildung bestimmen. Zum einen ist es möglich, dass alle durch den Farbübertrag induzierten Instabilitäten während der Trocknung entfernt werden. Zum anderen können glatte, homogene Nassfilme zu inhomogenen Trockenfilmen führen. Man kann dabei zwischen verschiedenen Mechanismen unterscheiden, die im ersten Schritt dazu führen, die Schicht zu destabilisieren und Welligkeiten erzeugen. Wenn die Destabilisierung weiter fortschreitet, kann es zum Aufreißen der Schicht kommen, der so genannten Entnetzung. In einer Untersuchung von Bornemann et al. [23] wurden zwei Mechanismen miteinander verglichen und deren Theorie auf gedruckte dünne Filme angewendet. Viele Inhomogenitäten stammen danach von einer Saffmann-Taylor-Instabilität [40], wie sie auch bei Voß [39] bei der Filmspaltung der ersten Klasse beschrieben wird. Wenn die Trocknungszeit des Fluidfilms kleiner ist, als die Zeit, die der Film zum Vergleichmäßigen benötigt, verfestigt sich ein inhomogener Film. Zusätzlich hierzu gibt es einen weiteren Mechanismus, der zeitlich zwischen der Fluidspaltung und der Trocknung angesiedelt ist. Bei sehr dünnen Naßfilmen, deren Schichtdicke deutlich unterhalb von 1 μm liegt, kann es zum so genannten „spinodalen Entnetzen“ kommen [41], [42], [43]. Hierbei können intermolekulare Kräfte zwischen Substrat und Fluid zur Destabilisierung des Films führen, was durch kleine lokale Schwankungen der Schichtdicke ausgelöst wird. Wenn die Trocknungszeit länger als die typische Zeitskala ist, in der die Destabilisierung stattfindet, dann entstehen Inhomogenitäten in der Schicht. Eine weitere Möglichkeit der Destabilisierung eines dünnen Films ist das keimbildende Entnetzen (nucleation). Hier geht die Entnetzung von einem Defekt in der Schicht aus. Entweder liegt dieser in Form einer Verunreinigung (heterogeneous nucleation) oder einer thermischen Inhomogenität (thermal nucleation) vor. In der Arbeit von Seemann et al. wird das keimbildende und spinodale Entnetzen beschrieben und experimentell an Proben nachgewiesen [44]. Identifiziert werden können die verschiedenen Destabilisierungsmechanismen durch die entstehende charakteristische Wellenlänge oder die Form der Inhomogenitäten.

2.2.2 Einfluss des Substrats

Als Substrate können im Tiefdruck verschiedene Materialien eingesetzt werden. Im grafischen Bereich wird meist auf Papier gedruckt. Das Wegschlagen der Druckfarbe in das

Papier und dessen Streuverhalten führen dazu, dass kaum Probleme mit der Entnetzung von Farbschichten auftreten. Im Verpackungsdruck wird, genauso wie im funktionalen Drucken, meist auf Polymerfolien gedruckt. Nur eine gute Benetzung des Fluids kann dabei zu einer homogenen Schicht führen. Das Benetzungsvermögen eines Feststoffs wird über seine Oberflächenspannung charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.4). Oft muss diese vor dem Druck durch Vorbehandlung angepasst werden. Für Polymerfolien gibt es dabei verschiedene Möglichkeiten. Das Ziel dieser Methoden ist es, die Oberflächenspannung der Polymeroberflächen durch Oxidation anzuheben und so die Benetzung zu verbessern. Ein weiterer Effekt der Vorbehandlung ist das Entfernen von organischen Partikeln, die die Benetzung beeinflussen. Die einfachste Vorbehandlungsmethode ist das Beflammen. Wichtig hierbei ist die richtige Wahl der Parameter, um die Oberfläche nicht zu beschädigen [45]. Das Beflammen von Polyolefinen (wie z.B. Polypropylen) wird industriell eingesetzt und wurde in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben [46], [47], [48]. Eine weitere Methode ist die UV-Ozon Behandlung. Dabei wird die Polymerfolie einer UV-Strahlung ausgesetzt, die gleichzeitig Ozon erzeugt. Beides (UV-Strahlung und Ozon) trägt dabei zur Modifikation der Oberfläche bei [49]. Weiter verbreitet ist die Methode der Corona-Vorbehandlung. Dabei wird das Substrat zwischen zwei mit Hochspannung beaufschlagten Elektroden, die eine Corona-Entladung auslösen, hindurchgeführt. Im Verpackungsdruck ist dies eine gängige Methode, da ein Einbau in eine Produktionsmaschine ohne große Änderung möglich ist. Bei der Corona-Entladung wird ein Plasma erzeugt, welches die Vorbehandlung auslöst. Dieses kann auch an anderer Stelle generiert werden und dann auf die Substratbahn geleitet werden. Diese Atmosphärendruck-Plasma Behandlung hat den Vorteil, dass sie potentialfrei arbeitet, also keine statische Aufladung der Folie erzeugt wird. Die effektivste Methode der Vorbehandlung ist das Niederdruckplasma. Als Prozessgase werden meist Sauerstoff oder Argon verwendet. Die Arbeiten von Strobel [50] und Moosheimer [51] und das Buch „Plasma Modification of Polymer Surfaces“ [52] bieten einen guten Überblick über die verschiedenen Verfahren. Für polymere Oberflächen wird die Plasma-Behandlung in einem Paper von Liston et al. [53] genau untersucht. Die wichtigsten Effekte sind demnach die Entfernung von organischen Partikeln, sowie eine chemische Veränderung der Oberfläche, die die Benetzung verbessert.

Im funktionalen Drucken kommt auch Glas als Substratmaterial zum Einsatz. Die Fluidübertragung ist hierbei jedoch noch nicht vollständig verstanden, da bisher davon ausgegangen wurde, dass das flexible Substrat durch die Druckkraft mit dem Fluid in den Nöpfchen in Kontakt gebracht wurde. Bei starren Substraten ist solch eine Verformung nicht möglich, daher wird davon ausgegangen, dass der Fluidfilm auf den Stegen zwischen den Nöpfchen die Druckform mit dem Substrat kontaktiert und eine Fluidübertragung möglich macht [23].

2.2.3 Druckform

Die Tiefdruckform hat einen entscheidenden Einfluss auf den Druckprozess. Sie bestimmt maßgeblich, wie viel Fluid an welche Stellen des Substrats übertragen werden kann. Die Druckform im Tiefdruck besteht aus gravierten Nöpfchen an den Stellen, an denen Fluid übertragen werden soll. Die restliche Fläche der Druckform ist glatt, im Idealfall findet dort keine Fluidübertragung statt. Um unterschiedliche Helligkeiten der Farbe (Halbtöne), bzw. Schichtdicken zu erzeugen, können drei mögliche Rasterverfahren eingesetzt werden. Bei der konventionellen Rasterung wird die Fläche der Nöpfchen konstant gehalten, die Halbtöne werden nur über eine Änderung der Nöpfchentiefe erzeugt. Dagegen wird bei der autotypischen Rasterung mit einer konstanten Nöpfchentiefe gearbeitet, die Halbtöne werden über unterschiedliche Öffnungsflächen der Nöpfchen innerhalb von festen Rasterpositionen erzeugt. Mit den modernen Gravierv Verfahren wird heute meist die halbautotypische Rasterung eingesetzt, bei dem die Nöpfchen Tiefen- und Flächenvariabel sind [54].

In Produktionsmaschinen ist die Tiefdruckform meist als Zylinder ausgeführt. Um einen gleichbleibenden Prozess zu ermöglichen, werden Tiefdruckzylinder meist temperiert. Dies ermöglicht eine Kontrolle der Viskosität des Druckfluids, womit wiederum die Fluidübertragung beeinflusst werden kann. Der prinzipielle Aufbau eines Tiefdruckzylinders besteht aus einem mechanisch stabilen Kern, auf dem mehrere Kupferschichten und eine Chromschicht galvanisch aufgetragen werden. Der Zylinder ist aus Gewichtsgründen und für eine Temperierung oft hohl ausgeführt. Mit der Grundkupferschicht wird der Solldurchmesser des Tiefdruckzylinders eingestellt. Der weitere Aufbau kann nach drei Verfahrensvarianten erfolgen: Dickschichtverfahren, Dünnschichtverfahren und Ballardhaut-Verfahren. Das Dickschichtverfahren stellt den einfachsten Fall dar, bei dem eine ca. 320 µm starke Gravierkupferschicht aufgetragen wird. Vor jedem Druckbildwechsel wird diese abgedreht und neu graviert. Bei Anwendung der Dünnschichttechnik wird ca. 80 µm Gravierkupfer aufgetragen, welches zum Druckbildwechsel, durch galvanisches Entkupfern oder per spanender Bearbeitung, vollständig entfernt wird. Eine Abwandlung dieses Verfahrens ist die weit verbreitete Ballardhaut-Methode. Hierbei wird zwischen der Grund- und der Gravierkupferschicht eine spezielle Trennschicht aufgebracht, die es ermöglicht, dass die Gravur nach dem Drucken vom Formzylinder abgerissen werden kann. Dies ermöglicht eine schnellere Wiederverwendung des Zylinders [3]. Des Weiteren können diese Ballardhäute auch für flache Tiefdruckformen oder als Sleeves eingesetzt werden. Als Sleeves versteht man austauschbare Tiefdruckformen, die als dünne Ringe auf einem Formzylinder fixiert werden und leicht nach dem Drucken entfernbar sind. Um flache Tiefdruckformen zu erzeugen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, muss die Ballardhaut auf einem Metallträger, ohne Lufteinschlüsse, fixiert werden.

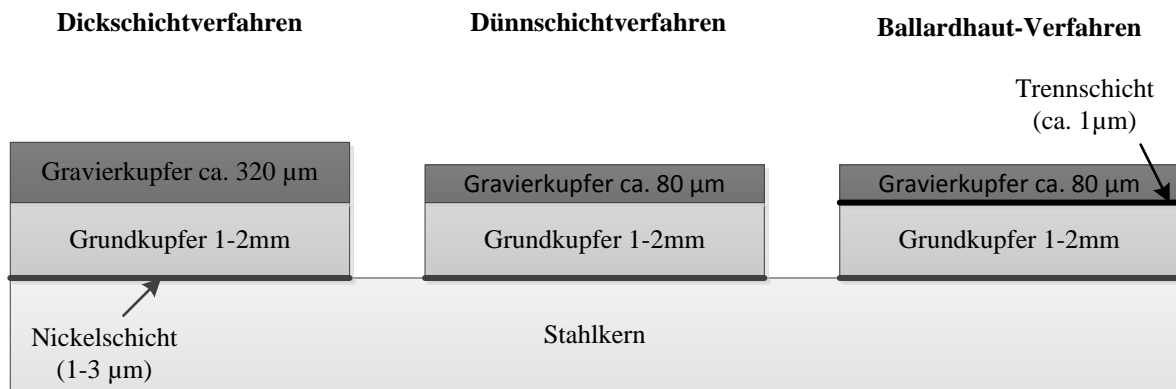


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Tiefdruckform. Unterschieden wird nach den unterschiedlichen Verfahrensarten für die Herstellung der Druckform (nach [3]).

Um den Verschleiß zu verringern wird bei allen Verfahren nach der Gravur die Kupferschicht hartverchromt. Zusätzlich wird ein Feinschliff von $R_z = 0,3$ bis $0,5 \mu\text{m}$ durchgeführt, der einen nicht-druckenden Fluidfilm für die Rakel erzeugen soll. Dieser stellt sicher, dass der Verschleiß der Rakel gering gehalten wird [54]. Für das funktionale Drucken ist dies problematisch, da so auch an nicht-druckenden Bereichen geringste Mengen an Fluid übertragen werden können. Dies kann zu Kontaminationen in den Devices führen [55].

Zur Herstellung von Tiefdruckformen können unterschiedliche Verfahren zum Einsatz kommen.

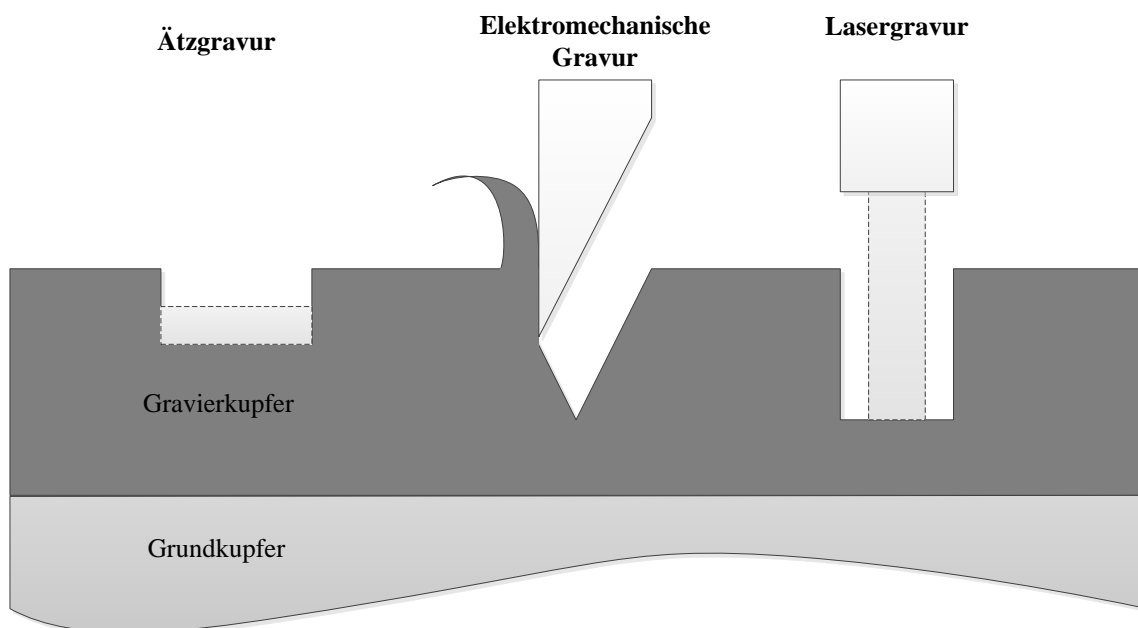


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Gravurverfahren für Tiefdrucknäpfechen (nach [33]).

Das älteste großtechnisch eingesetzte Graviervverfahren ist die Ätzgravur [31]. Zur Erzeugung des Druckbildes wird ein Träger verwendet (Pigmentpapier oder Autofilm) der mit einer Kopierschicht versehen ist. Mit einer Belichtung durch einen Film wird die Kopierschicht strukturiert. Heute ersetzt die indirekte Lasergravur die Filmbelichtung für die Ätzgravur, mit dem Laser wird dabei der Photoresist strukturiert. Die unbelichteten Stellen des Zylinders werden daraufhin mit einem säurefestem Lack überzogen. Der eigentliche Ätzvorgang findet in einer programmgesteuerten Ätzmaschine statt, in der der Zylinder mit einer Eisenchloridlösung in Kontakt gebracht wird. Diese entfernt die Kopierschicht und anschließend das Kupfer an den belichteten Stellen. Mit der Dicke der Kopierschicht wird die Äztiefe festgelegt, je länger die Kupferschicht auf dem Zylinder mit der Ätzlösung in Kontakt ist, desto tiefere Näpfchen entstehen [3]. Mit der indirekten Lasergravur kann eine autotypische Rasterung erzeugt werden, tiefenvariable Näpfchen sind nur mit den klassischen Ätzverfahren und mit größerem Aufwand herzustellen. Moderne Lasertechnologie ermöglicht heute Schreibaufösungen von bis zu 2 μm [56].

Heute am weitesten verbreitet ist die elektromechanische Gravur. Dabei werden die Näpfchen von einem Diamantstichel aus dem Gravierkupfer geschnitten. Der Zylinder rotiert dabei in einer Maschine, während ein mit einer definierten Frequenz schwingender Gravurstichel die Näpfchenstruktur in den Zylinder schneidet. Bei den ersten Anlagen wurde eine Vorlage abgetastet und deren Bildinformation wurde direkt in Steuersignale für die Graviermaschine umgewandelt [54]. Heute verwendet man digitale Daten zur Ansteuerung. Mit dem elektromechanischen Gravieren kann nur eine halbautotypische Tiefdruckgravur erzeugt werden, da sich aufgrund der festen Stichelgeometrie, mit veränderlicher Näpfchentiefe auch eine andere Näpfchenfläche ergibt [54]. Mittels moderner elektromechanischer Gravur lassen sich Auflösungen von 100 μm bis 10 μm erzielen [56].

Zur Erzeugung von Tiefdruckgravuren können auch Lasersysteme eingesetzt werden. Immer stärker wird heute die Laserdirektgravur verwendet, bei der durch Ablation die Strukturen in den Zylinder eingebracht werden. Dabei werden als Gravurmaterial außer Kupfer meist Zink, Nickel oder Aluminium verwendet. Die geschmolzenen Metallreste werden nach der Gravur von der Oberfläche entfernt, bevor der Zylinder verchromt wird. Dies ermöglicht größere Auflösungen, ein Näpfchen kann dabei aus mehreren Laserspots gefertigt werden. Dadurch können auch halbe Näpfchen an der Grenze des druckenden Bereichs gefertigt werden [57]. Mit der Laserdirektgravur können alle drei Tiefdruck-Rasterverfahren gefertigt werden.

Die Gravur einer Tiefdruckform kann anhand von verschiedenen Parametern charakterisiert werden: Rasterweite, Rasterwinkel, Spitzenwinkel (für elektromechanische Gravur) und

Schöpfvolumen. In Abbildung 2.7 ist eine gängige Näpfchengravur in der Draufsicht dargestellt.

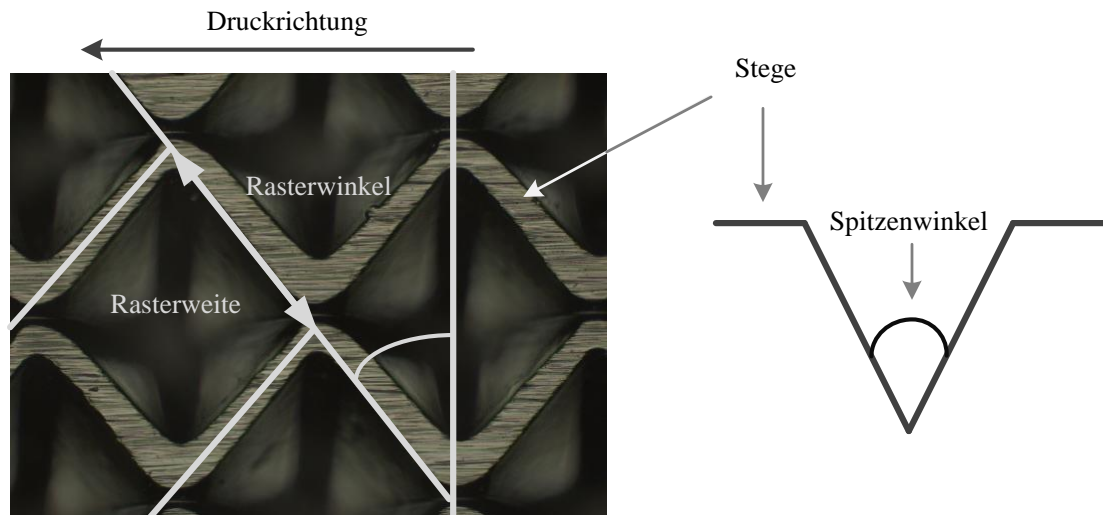


Abbildung 2.7: Veranschaulichung der Parameter einer Gravur im Tiefdruck. Links: Draufsicht, rechts: Schnittdarstellung.

Die Näpfchen werden in einem bestimmten Winkel graviert. Dies hat Einfluss auf das Rakelergebnis; bei Rasterwinkeln ungleich 90° sinkt die mechanische Belastung der Rakel deutlich, da sich eine konstante Kontaktfläche zwischen der Druckform und der Rakel einstellt. Zusätzlich wird die Öffnungsfläche der Näpfchen verzerrt, wenn der Rasterwinkel von 45° (bzw. 90°) abweicht. Bei kleineren Winkeln werden die Zellen gestaucht, bei Größeren gestreckt, statt einer quadratischen Öffnungsfläche werden rautenförmige Näpfchen hergestellt. Die Rasterweite (Lineatur) gibt die Anzahl der Näpfchenreihen in Richtung des Rasterwinkels an. Sie wird als Linien pro Zentimeter oder lines/inch angegeben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Parameter Rasterweite als Raster bezeichnet. Dabei werden kleine Rasterweiten (viele Linien/cm) als feine Raster und große Rasterweiten (wenig Linien/cm) als grobe Raster bezeichnet. Je feiner das Raster (mehr Linien/cm) desto kleiner wird die Öffnungsfläche der Näpfchen. Bei auto- und halbautotypischen Näpfchen, die in einem festen Raster unterschiedliche Öffnungsflächen haben, gibt es einen weiteren Kennwert. Bei Änderung der Öffnungsfläche verändert sich das Verhältnis der gravierten zur ungravierten Fläche, also das Verhältnis von Näpfchen zu Steg. Dieses Napf/Steg-Verhältnis hat direkten Einfluss auf die Fluidübertragung und das Rakelverhalten [58]. Bei sehr großen Stegen kann es dazu kommen, dass das übertragene Fluid aus den einzelnen Näpfchen nicht zusammenläuft und einzelne Punkte bildet. Zu kleine Stege führen zu hohem Verschleiß an Rakel und Tiefdruckzylinder und können Instabilitäten im gedruckten Film fördern. Das Napf/Steg-Verhältnis kann nur über eine Vermessung der Gravur bestimmt werden, daher

wird als Parameter meist der Halbtonwert (im weiteren als Halbton bezeichnet) verwendet. Bei der elektromechanischen Gravur werden verschiedene Halbtöne durch eine unterschiedliche Eintauchtiefe des Stichels erzeugt. Dabei verändert sich das Napf/Steg-Verhältnis und das Volumen der Näpfchen.

Von diesen Parametern der Gravur hängt das übertragbare Fluidvolumen ab, das so genannte Schöpfvolumen. Oft wird zur Charakterisierung von Tiefdruckformen nur das Schöpfvolumen angegeben, dies ist jedoch ungenügend, da es auch bei identischem Schöpfvolumen zu unterschiedlichen Druckergebnissen kommen kann. Das Schöpfvolumen wird in cm^3/m^2 oder ml/m^2 angegeben und entspricht somit einer theoretisch übertragbaren Fluidmenge pro Fläche. Bei elektromechanisch gravierten Tiefdruckformen werden die Halbtöne meist als Prozentsatz des Volltons auf der Druckplatte angegeben. Dabei wird das Schöpfvolumen des Volltons als Referenz verwendet. Ein Volltonfeld wird auch als 100%-Halbton bezeichnet. In Abbildung 2.8 sind Bilder einer Gravur mit Voll- und Halbtönen gezeigt.

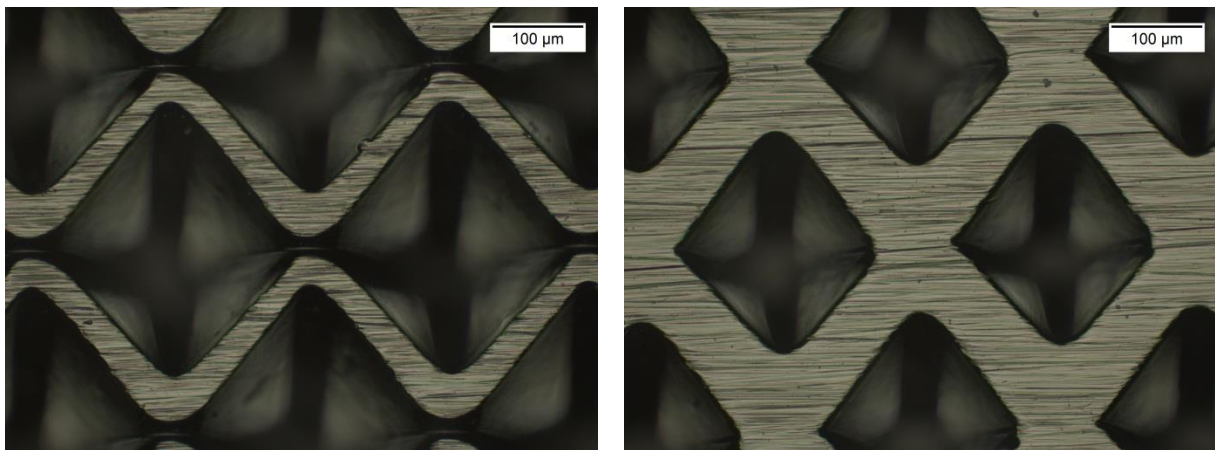


Abbildung 2.8: Vollton- (links) und Halbtonfläche (rechts) einer elektromechanisch gravierten Tiefdruckform.

Die Näpfchenfläche ist je nach Gravurart meist als Raute, seltener als Sechseck (hexagonal) oder kreisförmig ausgeführt. Des Weiteren gibt es im Tief- und Flexodruck Spezialgravuren, die teilweise ein besseres Übertragungsverhalten bieten und meist für spezielle Fluide (extrem hohe oder niedrige Viskosität) eingesetzt werden. Diese Gravuren werden mittels Ätzen oder Laserverfahren erzeugt. Abbildung 2.9 zeigt eine Auswahl von unterschiedlichen Gravuren.

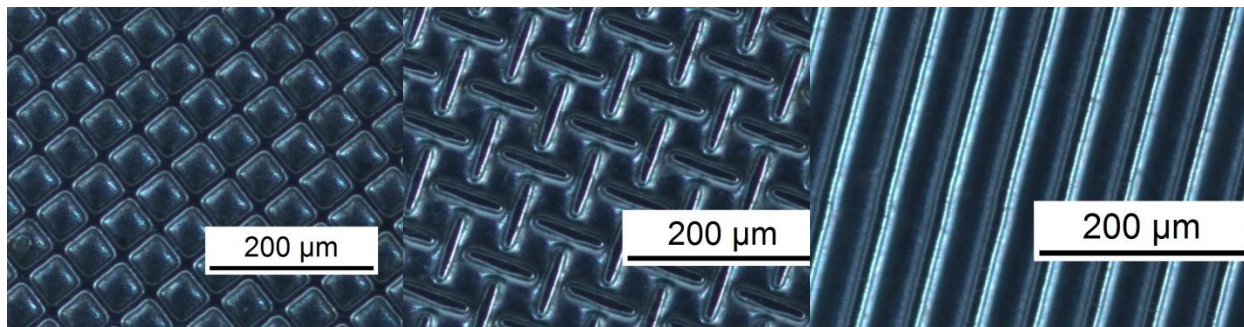


Abbildung 2.9: Unterschiedliche Gravurarten von Tiefdruckformen. Links: Näpfchengravur, Mitte: Gravur aus T-Stegen, Rechts: Hashurgravur. Die Gravuren wurden mittels indirekter Lasergravur (Ätzgravur) hergestellt.

Das Herstellungsverfahren hat erheblichen Einfluss auf die Form der Tiefdrucknäpfchen. Bei elektromechanisch gravierten Druckformen haben die Näpfchen eine Pyramidenform. Der Flankenwinkel ist in eine Richtung durch den Stichelwinkel vorgegeben, in der anderen Richtung gibt der Gravierprozess den Winkel vor. Aufgrund der spitzen Form der Näpfchen bleiben bei der Näpfchenentleerung Fluidreste in der Näpfchenspitze zurück, die das nutzbare Näpfchenvolumen reduzieren [54]. Die Form von geätzten Näpfchen gleicht einem Zylinder, da die Ätzlösung das Kupfer gleichmäßig entfernt. Mit gleicher Öffnungsfläche und Tiefe haben geätzte Näpfchen daher ein deutlich größeres Volumen und bieten eine vollständigere Entleerung. Bei gelaserten Näpfchen kann der Flankenwinkel variiert werden, so sind unterschiedliche Geometrien möglich. Abbildung 2.10 zeigt typische Näpfchenformen für die unterschiedlichen Herstellungsverfahren [59].

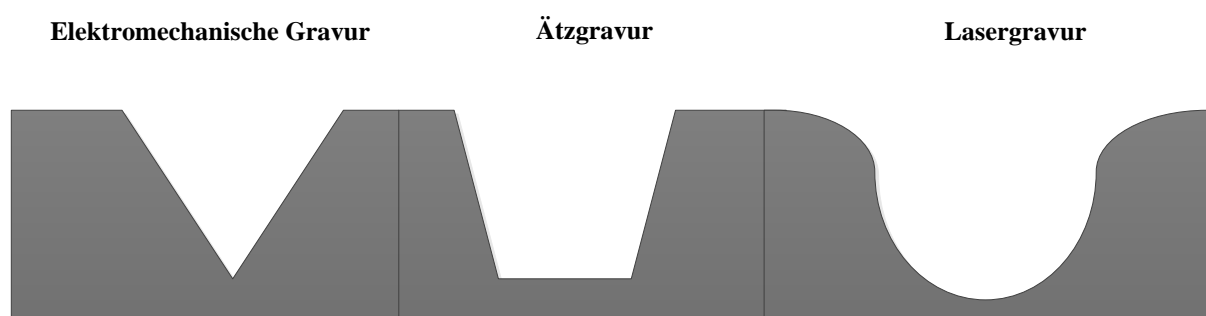


Abbildung 2.10: Mögliche Näpfchenformen für unterschiedliche Herstellungsverfahren in der Schnittdarstellung (nach [59]).

Verschiedene Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Fluidübertragung aus Näpfchen. Experimente und Simulationen von Yin et al. [60] haben gezeigt, dass je nach Befüllung der Näpfchen unterschiedliche Entleerungsmechanismen zu beobachten sind, die zu verschiedenen Restmengen an Fluid in den Näpfchen führen. Zuvor wurde von Yin und

Kumar [61] ein Modell zur Schmiertheorie von einem Näpfchen und einer flexiblen Wand veröffentlicht. Basierend darauf wurde von Hewson et al. [62] das Modell auf das Gravure-Coating erweitert. Alle diese Modelle sind bisher noch nicht im echten Tiefdruckprozess bewiesen und nicht direkt anwendbar, da keine realistischen Näpfchengrößen und Randbedingungen angenommen wurden.

Erste experimentelle Analysen des Einflusses von Näpfchengeometrie, Fluidviskosität und Maschinenparametern wurden von Benkreira et al. [35] durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass ausschließlich die Geometrie der Gravur Einfluss auf die Schichtdicke hat. In weiteren Untersuchungen von Benkreira et al. [63] und Kapur [64] wurde das Entleerungsverhalten von verschiedenen Gravuren im Gravure-Coating untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der stabilste Prozess (führt zu den homogensten Schichten) bei gegenläufiger Bewegung von Substrat und Tiefdruckzylinder erzielt wird (Reverse Gravure-Coating). Zusätzlich wird der Einfluss von verschiedenen Gravurarten (mechanisch- und lasergravierte Näpfchen, Haschur) und Fluidparametern auf die Filmstabilität untersucht. Hierbei wurden der Einfluss von Beschichtungsgeschwindigkeit, Oberflächenspannung und Viskosität der Fluide und der Näpfchengeometrie auf die erzielbare Schichtdicke nachgewiesen. In der Untersuchung von Schwartz [65] wird mit numerischen Methoden der Einfluss unterschiedlicher Anordnungen von Näpfchenstrukturen auf deren Entleerungsverhalten untersucht. Im Falle von Reverse Gravure-Coating hat die Näpfchenanordnung jedoch keinen Einfluss auf das Entleerungsverhalten.

Fast alle wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur Entleerung von Tiefdrucknäpfchen wurden mit dem Hintergrund der Tiefdruckbeschichtung durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Experimenten mit Reverse Gravure-Coating lassen sich nicht auf den Tiefdruck übertragen, die Simulationen können jedoch als Ansatz für die Berechnung von Näpfchenentleerung im Tiefdruck verwendet werden.

2.2.4 Maschinenparameter

Es gibt wenige Untersuchungen über den Einfluss von Maschinenparametern auf den Druckprozess. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen ist die Einstellung von Größen wie Rakelkraft, Rakelwinkel, Druckgeschwindigkeit oder Druckkraft nicht unbedingt übertragbar auf verschiedene Maschinen. In Abbildung 2.11 ist eine Auswahl der wichtigsten Maschinenparameter in einer schematischen Darstellung des Tiefdrucks eingetragen.

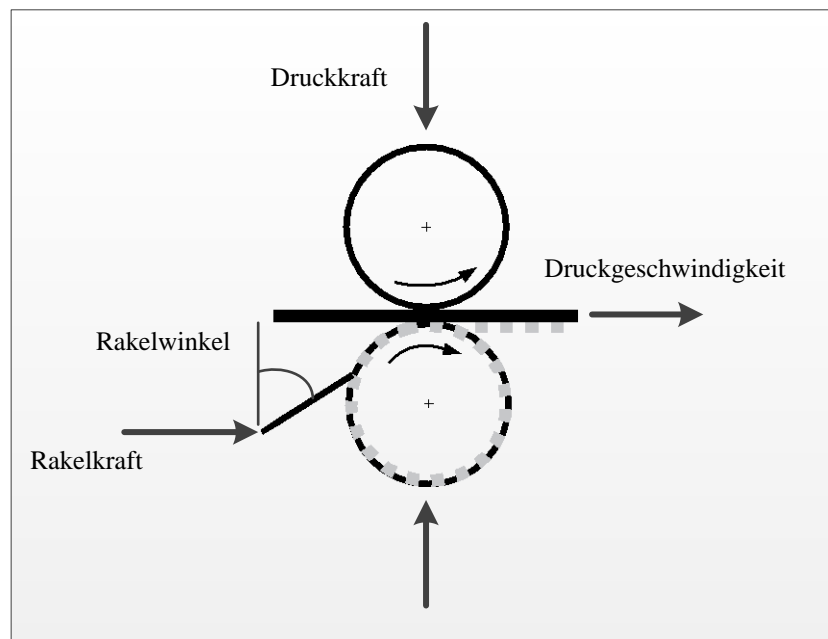


Abbildung 2.11: Auswahl von wichtigen Maschinenparametern im Tiefdruck.

Meist erfolgt keine direkte Messung der Parameter an den Maschinen, sondern man muss sich auf die eingestellten Werte verlassen. Vor allem bei Probedruckmaschinen können die Größen oft nur indirekt eingestellt werden, was eine Vergleichbarkeit erschwert. In den Studien von Bohan et al. [66] und Elsayad et al. [67] wird der Einfluss von Maschinenparametern auf den Druckprozess im Tiefdruck untersucht. Bohan et al. [66] wählten verschiedene zu variierende Parameter aus und planten die Versuche mittels statistischer Versuchsplanung. Nach jedem Druck auf einer Produktionsmaschine mit veränderten Parametern wurde die Farbdichte gemessen und die entstandenen Farbabstände ausgewertet. Dabei erwies sich die Viskosität der Druckfarbe als dominanter Parameter. Von den untersuchten Maschinenparametern Rakelkraft, Rakelwinkel und Druckkraft hatte nur der Rakelwinkel einen sichtbaren Einfluss auf das Druckergebnis. Elsayad [67] wählte einen anderen Ansatz. Um die übertragene Farbmenge zu messen, verwandte er eine Farbe, die Pigmente auf Kupferbasis enthielt. Nach dem Druckvorgang wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) der Kupfergehalt in der Schicht ermittelt. Die Druckversuche wurden mit einem RK-Printing Proofer durchgeführt, variierte Parameter waren Farbviskosität, Anstellung des Presseurs (Entspricht einer Änderung der Druckkraft) und Druckgeschwindigkeit. Aus dieser Untersuchung ging hervor, dass alle getesteten Parameter in ähnlicher Weise die Fluidübertragung beeinflussen. Aufgrund der sehr ungenauen Viskositätsmessung (mit Auslaufbecher) und der schlechten Reproduzierbarkeit der Einstellungen an der Versuchsmaschine (siehe Kapitel 4.2) kann hier keine definitive Aussage getroffen werden. Ein Bericht aus der Praxis im grafischen Tiefdruck von Beilenhoff [68] beschäftigt sich mit den Auswirkungen von verändertem Rakelwinkel,

veränderter Druckkraft und Druckgeschwindigkeit. Ein veränderter Rakelwinkel führt danach zu einer sich verändernden Befüllung der Näpfchen. Ein flacherer Rakelwinkel bewirkt einen höheren Füllstand der Näpfchen und führt zu einer Tonwertzunahme, ein steilerer Winkel bewirkt das Gegenteil. Der Einfluss der Presseurkraft führt zu einer veränderten Druckkraft in der Druckzone. Eine Veränderung der Härte des Presseurs muss immer auch mit einer Veränderung der Kraft ausgeglichen werden. Bei zu großer oder zu kleiner Kraft kommt es zu Tonwertveränderungen, zusätzlich kann bei Rollenmaschinen der Bahnlauf beeinflusst werden. Bei einer Veränderung der Druckgeschwindigkeit muss zusätzlich die Viskosität der Farbe angepasst werden, um weiter gute Ergebnisse zu erzielen. Zusätzlich kann es bei zu langsamer Druckgeschwindigkeit zum Antrocknen der Farbe im Zylinder, bei zu hoher Geschwindigkeit zum verstärkten Mitdrucken der Stege kommen [68]. Zum Rakelwinkel und zur Rakelkraft sind Untersuchungen von Scheuter et al. [69] bekannt. Messungen der hydrodynamischen Kräfte an der Rakel wurden darin mit mechanischen Kräften an der Rakel verglichen und der optimale Rakelwinkel bei einem Kräfteminimum bestimmt. Nach dieser Untersuchung ergibt sich ein optimaler Rakelwinkel von ca. 80° .

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die wichtigsten Maschinenparameter Druckkraft, Druckgeschwindigkeit, Rakelkraft und Rakelwinkel einander bedingen und abhängig von Substrat und Druckfluid eine korrekte Einstellung erfordern. Wie groß die Auswirkungen von Abweichungen von diesem Optimalwert auf das Druckergebnis sind, ist bisher nicht eindeutig geklärt. In Produktionsmaschinen lassen sich diese Auswirkungen detektieren und durch Einstellungen optimieren. Bei Probedruckmaschinen sind diese Auswirkungen kleiner, daher kann es sinnvoll sein, eine bewährte Kombination der Einstellungen konstant zu halten. Die Anwendung von Probedruckmaschinen für wissenschaftliche Untersuchungen wird im Kapitel 4.1 genauer diskutiert.

2.3 Einsatz des Tiefdruckverfahrens im funktionalen Drucken

Vor allem die Verwendbarkeit von niederviskosen Fluiden, die Lösemittelbeständigkeit und die Möglichkeit, dünne Schichten zu drucken, ermöglichen einen breiten Einsatz des Tiefdruckverfahrens für das funktionale Drucken. In allen vorgestellten Klassen von Devices kommt der Tiefdruck zum Einsatz. Für gedruckte OLEDs wird der Tiefdruck meist für die Emitter- oder Lochleiterschicht angewendet. Die gedruckten Flächen sind häufig klein, da auf Probedruckmaschinen gearbeitet wird. Beispielfhaft sind hier folgende Veröffentlichungen zu zitieren: [12], [70], [24], [71], [72]. Die gedruckten Schichtdicken liegen dabei zwischen 65 nm, gezeigt bei Kopola [73] und mehreren Mikrometern. Für organische Solarzellen kann der Tiefdruck ähnlich wie bei den OLEDs verwendet werden. Auch hier wird meist die

Lochleiter- oder aktive Schicht im Tiefdruck gedruckt oder beschichtet. Beispiele hierfür sind bei [13], [74], [75], [76], [77] zu finden. In der Arbeit von Michels et al. [24] wurden durch eine Parameterstudie die optimalen Parameter für das Herstellen von Emitterschichten für OLEDs im Tiefdruck bestimmt. Zur Visualisierung wurde eine sog. „landscape“- Darstellung verwendet, in der drei unterschiedliche Parameter zweidimensional dargestellt werden können. Für gedruckte OFETs werden als Halbleiter und Isolator definierte homogene Schichten benötigt. Diese lassen sich analog zu OLED und OPV mit dem Tiefdruck herstellen [78], [79], [80]. Auch für die Elektroden kann der Tiefdruck verwendet werden, da feine Linien mit geringem Abstand produziert werden können. Dabei wurden bisher Kanallängen von 60 μm [81] mit Standard-Druckformen und bis zu 15 μm [82] mit einer optimierten Druckform erzielt.

3. Charakterisierung

Für eine Untersuchung wie diese ist die Kenntnis wichtiger Eigenschaften der beteiligten Materialien genauso wichtig wie die Eigenschaften der hergestellten Schichten. Diese Eigenschaften zu charakterisieren, ist dabei immer der Verwendung von Herstellerangaben vorzuziehen, vor allem wenn die Materialeigenschaften wichtige Parameter in der Untersuchung darstellen. Daher wurden die verwendeten Fluide, Tiefdruckformen und gedruckten Schichten genau charakterisiert, die Ergebnisse sind im Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4 dargestellt. Im folgenden Kapitel werden die Methoden und Geräte, die hierfür verwendet wurden, vorgestellt.

3.1 Fluidcharakterisierung

3.1.1 Druckfluide

Für den Druckprozess ist die Kenntnis von Fluideigenschaften von großer Wichtigkeit. Die Viskosität und die Oberflächenspannung der Fluide definieren deren Einsatzmöglichkeiten in den unterschiedlichen Druckverfahren. In der Abbildung 3.1 sind die empfohlenen Viskositäten und Oberflächenspannungen für Druckfarben im grafischen Druck dargestellt.

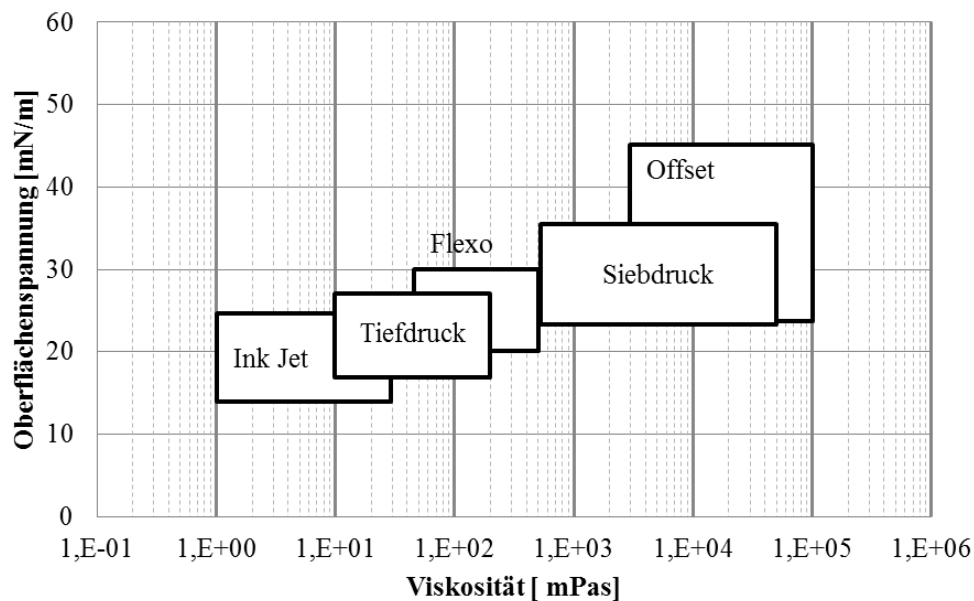


Abbildung 3.1: Prozessfenster für Viskosität und Oberflächenspannung von Fluiden für unterschiedliche Druckverfahren (nach [83]).

Es ist erkennbar, dass sich die Fluide für die unterschiedlichen Druckverfahren in Bezug auf die Viskosität und die Oberflächenspannung unterscheiden. Dies ist durch die unterschiedlichen Mechanismen beim Auftrag der Fluide zu erklären. Für den Siebdruck ist beispielsweise eine hohe Viskosität nötig, damit das Fluid nicht durch die Siebmaschen auf das Substrat läuft. Diese hohe Viskosität würde im Tiefdruck die Fluidübertragung stark verringern. Bei der Abbildung 3.1 handelt es sich um die Darstellung von Prozessfenstern. Weder die Viskosität noch die Oberflächenspannung sind absolute Parameter, sondern immer von verschiedenen Einflussgrößen abhängig. Durch unterschiedliche Beanspruchung (Scherung) des Fluids während des Druckvorgangs verändert sich die Viskosität von einigen Fluiden drastisch. Zusätzlich existiert eine starke Temperaturabhängigkeit der Fluidparameter. Die Prozessfenster sind also nur als Empfehlung für die jeweiligen Druckverfahren zu verstehen, vor allem im funktionalen Drucken müssen oft Fluide verarbeitet werden, die außerhalb dieser Fenster liegen. Durch Anpassungen an den Druckverfahren lassen sich diese Grenzen erweitern und andere Fluide verarbeiten.

Um die Einflüsse der Druckfluide auf den Druckprozess untersuchen zu können, müssen die Fluide eindeutig charakterisiert werden können. Es gibt im Bereich der Fluidcharakterisierung unzählige mess- oder berechenbare, physikalische Charakteristika von Fluiden. Jedoch sind nicht alle zur Untersuchung des Druckprozesses relevant. Außer den hier beschriebenen rheologischen Kenngrößen und der Oberflächenspannung haben vor allem die Wärmeleit-

und Speichereigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, -kapazität) Einfluss auf den Druckprozess. Im Folgenden sollen die für die vorliegende Untersuchung relevanten physikalischen Größen und die Verfahren zu deren Messung vorgestellt werden.

3.1.2 Rheologische Grundbegriffe

Zu Anfang soll die Fluideigenschaft „Viskosität“ genauer erläutert und definiert werden. Hierzu wird zuerst eine kurze Einführung in den Bereich der Rheologie gegeben, weil sich damit die relevanten Einflussgrößen auf die Viskosität definieren lassen.

Der Begriff Rheologie beschreibt die Lehre von der Deformation und dem Fließen von Substanzen. Abgeleitet ist der Begriff aus dem Griechischen und bedeutet „Fließkunde“ [84]. Dabei wird zwischen Festkörpern und Fluiden (Flüssigkeiten und Gasen) unterschieden. Im Idealfall haben Festkörper rein elastische, Fluide rein viskose Eigenschaften. Diese Beschreibung trifft jedoch nur auf sehr wenige reale Stoffe zu. Festkörper haben fast immer elastische und viskose (plastische) Anteile, Fluide sind oft als visko-elastisch zu charakterisieren.

3.1.2.1 Viskosität

Um den Begriff der Viskosität zu veranschaulichen, wird in der Fachliteratur das Zwei-Platten-Modell einer laminaren Schichtenströmung verwendet [85] (Siehe Abbildung 3.2).

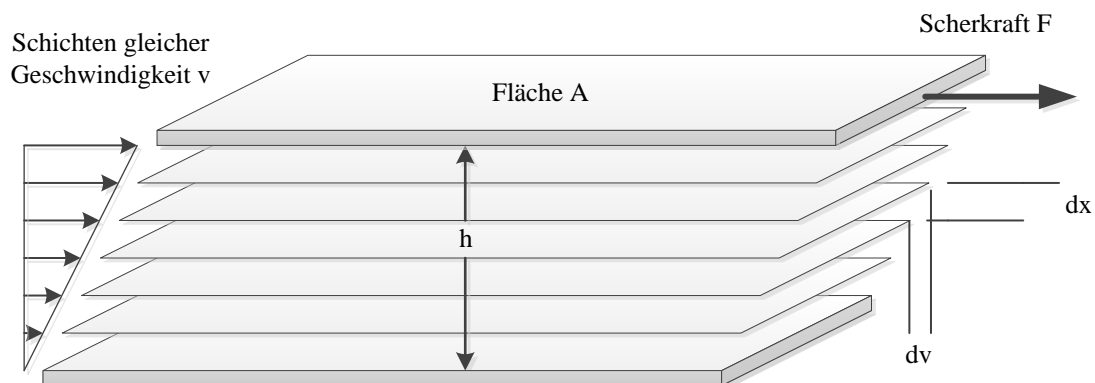


Abbildung 3.2: Zweiplattenmodell zur Visualisierung des newtonschen Fließgesetzes: eine Flüssigkeit fließt zwischen zwei parallelen Platten, die eine ist stationär, die andere wird mit der Kraft F gezogen. (nach [86])

Das Modell besteht aus zwei Platten zwischen denen sich ein Fluid befindet. Es füllt den gesamten Zwischenraum aus und soll an beiden Platten an der Fläche A haften. Nun wird die

obere Platte mit der Scherkraft F in eine Richtung gezogen. Aus der Plattenfläche A und der Scherkraft F ergibt sich die Schubspannung τ (auch Scherspannung genannt):

$$\tau = F/A \quad [Pa = N/m^2] \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Dabei ist die Fläche parallel zur Wirkrichtung der Kraft definiert und nicht, wie bei anderen Spannungen üblich, senkrecht. Es bildet sich eine Schichtenströmung, in der jedes Fluidteilchen eine Geschwindigkeit v abhängig von der Höhe h hat. Der Gradient des Geschwindigkeitsprofils in Höhenrichtung wird als Scherrate $\dot{\gamma}$ bezeichnet:

$$\dot{\gamma} = dv/dx \quad [1/s] \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Für die hier gezeigte laminare Schichtenströmung gilt: $\dot{\gamma} = v/h$. Für rein viskose Fluide gilt das Newtonsche Gesetz als Zusammenhang zwischen Scherrate und Schubspannung:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Der Proportionalitätsfaktor η ist die dynamische Viskosität:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \left[\frac{Pa}{1/s} = Pa * s \right] \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Fluide, die sich nach diesem ideal-viskosen Materialgesetz beschreiben lassen werden auch „newtonsche Fluide“ genannt.

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähigkeit eines Fluids. Je größer sie ist, desto größer ist die innere Reibung in einem Stoff, es muss für eine Verformung mehr Kraft aufgewendet werden [87].

Außer der beschriebenen dynamischen Viskosität existiert noch die kinematische Viskosität, die für Schwerkraft-getriebene Fließprozesse verwendet wird:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \left[\frac{Pa \cdot s}{\frac{kg}{m^3}} = \frac{m^2}{s} \right] \quad \text{Gleichung 3.5}$$

Hierbei wird die Dichte ρ in die Definition der Viskosität einbezogen. Die Viskosität kann nie unabhängig von wirkenden Einflussgrößen betrachtet werden. Den größten Einfluss haben neben der Scherrate die Temperatur und die Zeit der einwirkenden Scherung [84]. Weitere Einflussfaktoren wie Druck oder elektrische Felder werden hier nicht betrachtet.

3.1.2.2 Visko-Elastizität und nicht-newtonsches Fließverhalten

Viele Fluide zeigen ein Fließverhalten, das nicht nach dem newtonschen Gesetz beschrieben werden kann. Bei diesen Fluiden sind Scherrate und Schubspannung nicht mehr linear abhängig, das heißt die Viskosität verändert sich mit der Scherrate, teilweise auch mit der Zeit. Sobald die Viskosität eines Fluids mit steigender Scherrate sinkt, nennt man das „scherverdünnend“ oder „strukturviskos“. Manche Fluide zeigen zusätzlich ein zeitabhängiges Verhalten, welches „Thixotropie“ genannt wird. Dieser Effekt kann durch unterschiedliche Prozesse innerhalb der Fluide erklärt werden. Eine höhere Beanspruchung, die auf das Fluid wirkt, kann z. B. dazu führen, dass sich Polymerketten oder Partikel ausrichten, Agglomerate aufgebrochen werden oder Emulsionströpfchen deformiert werden. Dies verringert die innere Reibung des Fluids und führt zu einer sinkenden Viskosität. Am Ende der Beanspruchung kehrt das Fluid nach einiger Zeit wieder in den Ruhezustand zurück, diese Zeitspanne ist nur vom eingesetzten Fluid abhängig. [84]

Wenige Fluide zeigen das entgegengesetzte Verhalten: die Viskosität steigt mit steigender Scherrate. Dies nennt man „scherverdickend“ oder „dilatant“, bei einer zusätzlichen Zeitabhängigkeit spricht man von „Rheopexie“. Das berühmteste Fluid dieser Klasse ist die Stärkelösung, die sich bei geringer Beanspruchung (langsames Fließen) wie eine Flüssigkeit, bei starker Beanspruchung (z. B. Schlagbeanspruchung) wie ein elastischer Festkörper verhält. [84] In Abbildung 3.3 ist die Viskosität über der Scherrate der hier angesprochenen nicht-newtonschen Fluidklassen aufgetragen.

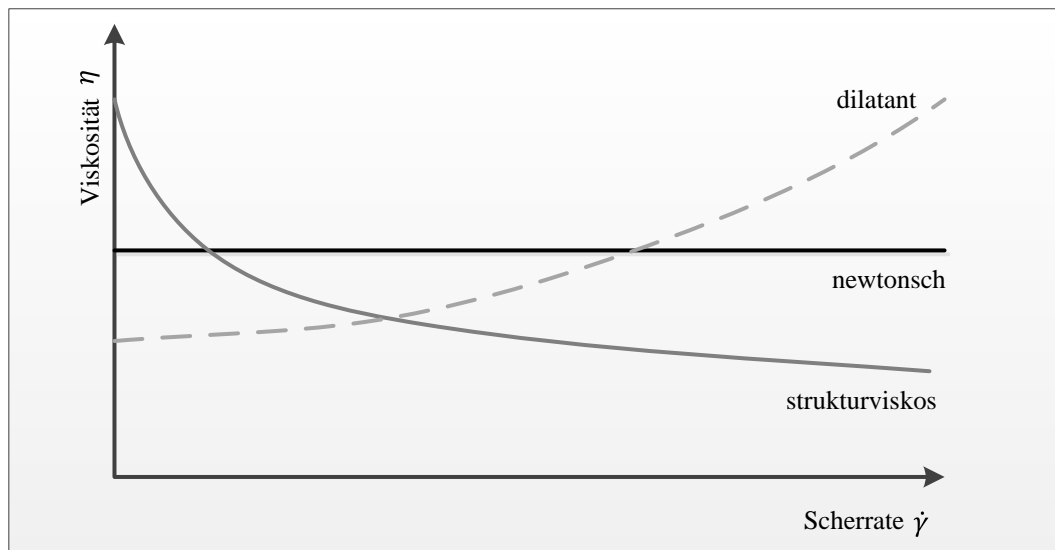


Abbildung 3.3: Viskositätskurven von newtonschen und nicht newtonschen Fluiden. Die Viskosität des strukturviskosen Fluids fällt, die des dilatanten Fluids steigt und die des newtonschen Fluids bleibt konstant mit zunehmender Scherrate.

Ideale Flüssigkeiten verhalten sich rein viskos, die gesamte eingebrachte Energie wird irreversibel in Wärme umgewandelt. Ideale elastische Körper hingegen speichern die eingebrachte Energie und geben sie wieder vollständig ab. Wenn Fluide beide Eigenschaften zeigen, sie sind visko-elastisch. Die viskosen und elastischen Anteile lassen sich in Oszillationsversuchen bestimmen und sind meist abhängig von der aufgebrachten Scherung. Der Phasenwinkel zwischen Anregung (Scherung) und Antwort (Schubspannung) des Systems gibt darüber Auskunft: herrscht keine Phasenverschiebung ist das Fluid ideal-elastisch, bei einem Winkel von 90° ist es ideal-viskos. [84]

3.1.3 Rheologische Messgeräte

Um rheologische Größen zu messen, gibt es eine Vielzahl an Messmethoden. Es ist jedoch nicht jedes Verfahren geeignet, um gleichermaßen verlässliche Aussagen über die Viskosität oder andere Größen zu treffen. Vor allem die Scherrate ist bei vielen einfachen Verfahren nicht zu kontrollieren oder zu messen. Damit ergeben sich bei nicht-newtonschen Fluiden oft große Messfehler. Wie vorher erwähnt hat die Temperatur großen Einfluss auf die Viskosität, somit ist eine exakte Temperierung des Messgeräts oder des Fluids Voraussetzung für eine reproduzierbare Messung.

Das älteste Messgerät zur Viskositätsbestimmung ist das Höppler-Kugelfallviskosimeter. Hierbei wird das Fluid in ein gläsernes Fallrohr, gefüllt durch welches eine Kugel gleitet. Aus

der Zeit, welche die Kugel zwischen zwei Markierungen benötigt, wird die Viskosität berechnet. Hierfür ist noch die Kenntnis der Dichte der beteiligten Materialien notwendig [84]. Bei modernen Geräten wird meist statt einer Kugel eine Kegelgeometrie eingesetzt und die Zeitmessung automatisiert.

Für viele Anwendungen in der Chemie werden Kapillarviskosimeter eingesetzt. Bei diesen, meist aus Glas gefertigten Geräten, fließt das Fluid druckgetrieben durch eine Kapillare. Die Viskosität kann über den Volumenstrom durch die Kapillare bestimmt werden, wobei man annimmt, das Fluid sein newtonsch. Dies wird über eine Zeitmessung realisiert. Ein Spezialfall der Kapillarviskosimeter stellt der Auslaufbecher dar. Dieses Messgerät wird oft in der Drucktechnik eingesetzt und soll eine schnelle Messung der Viskosität über das Bestimmen der Auslaufzeit ermöglichen. Für newtonsche Fluide ist dies, bei exakter Temperierung, mit kleinen Fehlern möglich. Da jedoch die meisten Druckfarben scherverdünnendes Verhalten zeigen, ist meist keine vergleichbare Messung möglich. Dies begründet sich durch die Abhängigkeit der Scherrate von der Fließgeschwindigkeit, welche ihrerseits von der Farbviskosität abhängt. Durch diesen Effekt können Erhöhungen der Auslaufzeit um mehr als eine Größenordnung entstehen. Da vor der Messung meist keine Kenntnis über rheologische Eigenschaften der Fluide besteht, ist dieses oft eingesetzte Messverfahren für die Druckindustrie nur bedingt anwendbar [87], [88].

Eigentlich zur Messung von Polymerschmelzen mit hohen Scherraten entwickelt, werden Hochdruck-Kapillarrheometer auch für die Charakterisierung von Beschichtungsfluiden eingesetzt. Mit einer starken Presse wird dabei das Fluid durch eine schmale Düse gedrückt. Der dabei entstehende Druck vor der Düse kann als Maß für die Viskosität verwendet werden. Diese sehr stabilen Messgeräte können für die Messung von hochviskosen Proben bei Scherraten in der Größenordnung von einigen Millionen $1/s$ eingesetzt werden. [89]

3.1.3.1 Rotationsrheometer

Für die Messung von rheologischen Größen am weitesten verbreitet ist das Rotationsrheometer. Zur Messung wird die Probe durch eine rotierende Messgeometrie beansprucht. Als Stell- und Messgrößen dienen dabei das anliegende Drehmoment und die Drehzahl der Messgeometrie. Aus diesen werden über Geometriefaktoren die Schubspannung und Scherrate berechnet. Daraus ergeben sich zwei Messmodi: im CS (Controlled Stress) Modus wird die Schubspannung (Drehmoment) gesteuert, im CR (Controlled Rate) die Scherrate (Drehzahl), die jeweils andere Größe dient zur Messung. Bei modernen Geräten

sollten die Ergebnisse konsistent sein, bei sehr kleinen Scherraten empfiehlt sich aber die Messung im CS Modus, da extrem kleine Scherraten schwierig geregelt werden können.

In günstigen Ausführungen kann ein kleiner Messkopf in große Gebinde gehalten werden um einfache Viskositätsmessungen zu realisieren. Für Laboranwendungen werden High-End Geräte verwendet, die mit luftgelagerten Motoren, Winkelauflösungen von wenigen Nanorad und erfassbaren Drehmomenten von wenigen Nanonewtonmetern [90]. In der Abbildung 3.4 ist ein Bild des verwendeten Haake MARS Rheometers gezeigt.

Für die exakte Messung niederviskoser Fluide wird meist eine Kegel-Platte Messgeometrie verwendet (Siehe Abbildung 3.4, links).

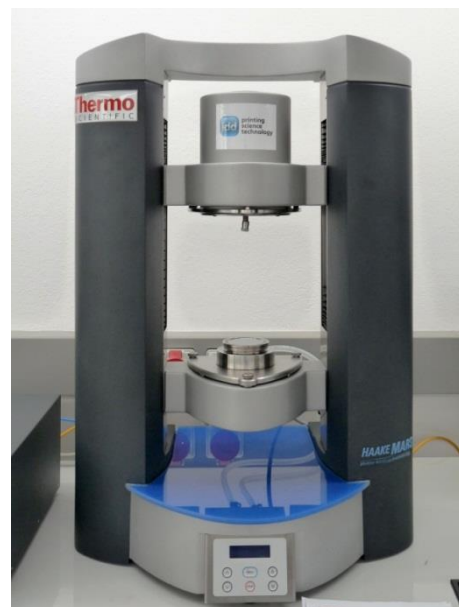
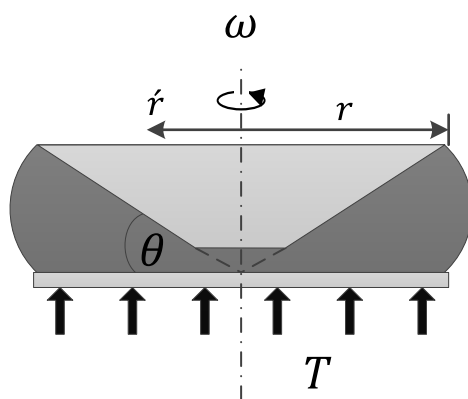


Abbildung 3.4 : Schematische Darstellung einer Kegel-Platte Messgeometrie eines Rotationsrheometers (links, nach [87]) und Bild des für die Messungen verwendeten Haake MARS Rotations-Oszillationsrheometers (rechts).

Dabei befindet sich das Fluid im Spalt zwischen dem Kegel und der Platte, die von unten temperiert wird. Aufgrund der sich verändernden Höhe des Messspalts kann eine konstante Scherrate über den gesamten Spalt erzeugt werden. Die Spitze des Kegels ist zu einem Kegelstumpf abgeflacht um Verschleiß zu minimieren. Die Messposition ist so eingestellt, dass die Kegelspitze genau in der Plattenebene liegt. Der minimale Spalt beträgt so ca. 50 μm , der Kegelwinkel liegt meist zwischen 0,5° und 2° [87]. Nach Meichsner [84] wird die Viskositätsberechnung bei Kegel-Platte-Messgeometrien nach Gleichung 3.9 durchgeführt. Die Scherrate für eine kegelförmige Messgeometrie berechnet sich nach Gleichung 3.6, wobei $\tan \theta$ für kleine Kegelwinkel ungefähr θ entspricht:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv(r)}{dh(r)} = \frac{r * \omega}{r * \tan \theta} = \frac{\omega}{\tan \theta} \approx \frac{\omega}{\theta} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Über Herleitung des Drehmoments M kann die Schubspannung berechnet werden. Das Drehmoment ist proportional zur Stromaufnahme des Antriebs, der sich als Torsionselement berechnen lässt: $M = F * r$ und $F = \tau * A$. Daraus ergibt sich:

$$dM = r * \tau * dA \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Mit $dA = 2 * \pi * r$ folgt nach Integration über den Radius r die Schubspannung:

$$M = 2\pi\tau \int_0^r r^2 dr \rightarrow \tau = \frac{3}{2 * \pi * r^3} * M \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Die Viskosität entspricht also:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3 * M * \tan \theta}{2 * \pi * r^3 * \omega} = \frac{R * M}{W * \omega} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Die Geometriefaktoren $W = \frac{1}{\tan \theta}$ und $R = \frac{3}{2 * \pi * r^3}$ berechnen sich aus den Daten der Messgeometrien [84].

Für Proben mit sehr hoher Viskosität oder größeren Partikeln werden meist Platte-Platte Messgeometrien eingesetzt, bei denen sowohl der feststehende als auch der rotierende Teil planar sind und einen Spalt konstanter Höhe bilden. Hierbei ist die Spalthöhe einstellbar. Im Spalt stellt sich allerdings kein einheitliches Geschwindigkeitsgefälle ein, somit kann nur eine durchschnittliche Scherrate gemessen werden.

Zylinder-Becher (Koaxiale-Zylinder) Messeinrichtungen werden meist für einfache Viskositätsbestimmungen eingesetzt, da keine exakte Höheneinstellung notwendig ist. Vorteilhaft ist auch, dass durch den geschlossenen Spalt kaum Probleme mit der Trocknung entstehen. Der Messbereich ist jedoch begrenzt, da sich ab bestimmten Drehzahlen Wirbel im Spalt bilden. Zusätzlich wird mindestens die 4-fache Probenmenge, im Vergleich zur Kegel-Platte Messeinrichtung benötigt, was auch die Temperierung erschwert. Für High-Shear Messungen bis zu ca. 200.000 1/s werden Zylinder Messgeometrien mit einem Spalt von ca. 25 μm verwendet, mit einer Kegel-Platte Messgeometrie sind maximal 1500 1/s möglich. Bei höheren Scherraten kann eine Entleerung des Spalts durch die Zentrifugalkraft erfolgen, was zu Lufteinschlüssen in der Fluidschicht und so zu erheblichen Messfehlern führt.

3.1.3.2 Messmethoden und Darstellung

Zur Charakterisierung von Fluiden werden in der Rheologie verschiedene Messmethoden angewandt. Bei Rotationsmessungen wird die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate bzw. Schubspannung und der Temperatur gemessen. Zusätzlich können über Oszillationsmessungen weitere Eigenschaften des Fluids, vor allem dessen viskoelastische Eigenschaften bestimmt werden.

Am Anfang jeder rheologischen Charakterisierung wird eine sog. Fließkurve, auch Viskositätskurve genannt, aufgenommen. Dabei wird die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate bei konstanter Temperatur bestimmt. Diese Messung kann im CR- sowie im CS-Modus durchgeführt werden. Aufgetragen wird jedoch stets die Viskosität oder Schubspannung über der Scherrate in linearer oder logarithmischer Form. Für die Charakterisierung von Fluiden für die gedruckte Elektronik wurde von Stahl [91] eine Messvorschrift entwickelt. Die Scherrate wird dabei stufenweise erhöht. Innerhalb jeder Stufe wird das Fluid eine definierte Zeit geschert, damit es sich bei der eigentlichen Messung in einem Gleichgewichtszustand befindet. Bei den verwendeten, wenig thixotropen Materialien, reicht hierfür eine Zeit von 5 s aus. Für sehr elastische Fluide bei geringen Scherraten kann diese Zeit aber durchaus mehrere Minuten betragen. Die Messpunkte sind logarithmisch verteilt, da bei kleinen Scherraten die größten Veränderungen zu erwarten sind. Die gesamte Messzeit ist so zu wählen, dass das Fluid nicht zu trocknen beginnt. Bei leichtflüchtigen Lösemitteln kann durch eine Lösemittelfalle eine gesättigte Atmosphäre erzeugt werden, die die Trocknung verlangsamt. Eine Trocknung ist aber nicht gänzlich zu verhindern. In Abbildung 3.5 ist beispielhaft eine Viskositätskurve eines strukturviskosen Druckfluids dargestellt.

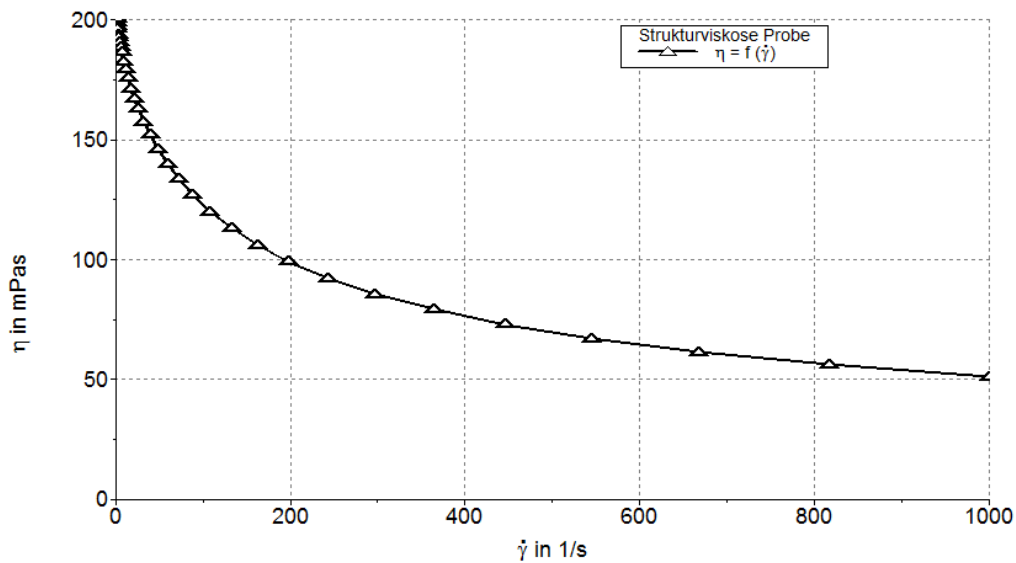


Abbildung 3.5: Typische Viskositätskurve eines strukturviskosen Druckfluids. Die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab.

Das Ergebnis dieser Messung lässt eine Aussage über die scherratenabhängige Viskosität zu. Um eine Temperaturabhängigkeit der Fluide zu bestimmen, kann die Fließkurve bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Sobald Messungen bei mindestens zwei Temperaturen bestehen, können über verschiedene Korrelationen (Arrhenius-Gleichung oder Williams-Landel-Ferry-Gleichung) weitere Temperaturen approximiert werden [92].

Die Wahl der Messparameter wie z.B. Haltezeiten, Integrationszeit, Scherratenbereich sind von größter Wichtigkeit. Um reproduzierbare Messungen durchführen zu können, sollen diese Parameter in Vorversuchen bestimmt und bei der eigentlichen Messserie konstant gehalten werden. Eine Angabe dieser Parameter zu der eigentlichen Messung trägt zu Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei.

3.1.4 Oberflächenspannung

Eine weitere wichtige Größe, um Fluide und Festkörper zu charakterisieren, ist die Oberflächenspannung. Diese bewirkt, dass Flüssigkeiten stets versuchen, ihre Oberfläche zu verkleinern. Diese Oberflächenspannung, auch Grenzflächenspannung genannt, existiert an den Grenzflächen von zwei Fluiden, zwei Festkörpern oder zwischen Fluid und Festkörper. An der Randlinie einer solchen Phasengrenze bildet sich aufgrund der Oberflächenspannungen der beteiligten Materialien ein Kontaktwinkel der Flüssigkeit aus. Dieser zeigt an, wie gut die Benetzung des Fluids auf der Oberfläche ist. Kontaktwinkel größer als 90° zeigen schlechte Benetzung, ein Winkel von 0° entspricht optimaler Benetzung.

Bei schlechter Benetzung ist das Fluid bestrebt, die gemeinsame Grenzfläche zu reduzieren, bei guter Benetzung wird diese Maximiert. Gemessen wird die Oberflächenspannung in mN/m.

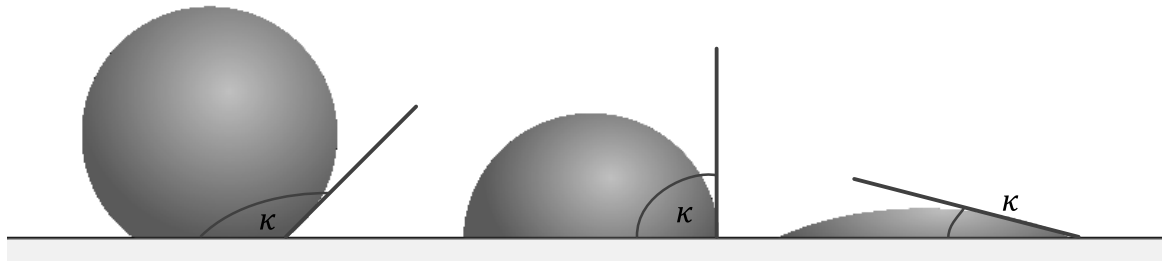


Abbildung 3.6: Verschiedene Kontaktwinkel von Fluiden auf einem Substrat. Der Kontaktwinkel κ zeigt an, wie gut die Benetzung des Fluids auf der Oberfläche ist. Kontaktwinkel größer als 90° zeigen schlechte Benetzung (links), für $90^\circ > \kappa > 0^\circ$ spricht man von guter Benetzung (nach [83]).

Entsprechend der Viskosität ist auch die Oberflächenspannung abhängig von unterschiedlichen Parametern. Einen großen Einfluss haben Verunreinigungen auf der Oberfläche. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist meist, genauso wie bei der Viskosität, vorhanden.

Zur Beschreibung der Oberflächenspannung existieren unterschiedliche Modelle. Die meisten nehmen an, dass diese in mehrere Komponenten unterteilt werden kann. Das Modell von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [93] integriert polare Kräfte in die Oberflächenspannung. Danach besteht die Oberflächenspannung aus einem polaren Anteil, in dem die Wirkung von Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst ist. Zusätzlich wird ein disperser Anteil, der auf Dispersionswechselwirkungen (Van-Der-Waals-Kräfte) zurückzuführen ist, angenommen [84]. Das Modell nimmt des Weiteren an, dass die Oberflächenspannungen gleicher Art wechselwirken können.

Wichtig zu betonen ist, dass es sich dabei um eine modellhafte Beschreibung der Oberflächenspannung handelt, die nicht auf alle Materialien anwendbar ist. Da das Drucken ein hochdynamischer Vorgang ist, sind die gemessenen Kontaktwinkel nicht mit den real entstehenden Kontaktwinkeln im Druckprozess vergleichbar.

3.1.5 Messung der Oberflächenspannung

Auch bei der Messung von Oberflächenspannung wird das OWRK-Modell angewendet. Bei manchen Messmethoden können auch andere Modelle in die Auswertung integriert werden. In dieser Arbeit wurde jedoch immer die OWRK-Methode angewendet.

Für die Messung der Oberflächenspannung muss zwischen der Messung von Festkörpern und Fluiden unterschieden werden. Es sind unterschiedliche Messmethoden möglich. Die in der Arbeit verwendeten Fluide und Substrate wurden mit einem Tropfenkonturanalyse-System (Krüss DSA 100) charakterisiert. Mit diesem Gerät ist es möglich, die Oberflächenspannung von Festkörpern und Fluiden, zerlegt in polare und disperse Anteile, zu messen. Das Gerät kann die Kontur von Tropfen mittels eines Kamerabilds erfassen. Die Kamera wird über einen Spiegel in die Tropfenebene gelenkt, die Beleuchtung erfolgt von der entgegengesetzten Seite.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern müssen mindestens zwei Prüffluidе mit bekannten polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung als Tropfen auf die Probe dosiert werden. Die Berechnung wird nach dem OWRK-Modell durchgeführt. Dabei wird allerdings nicht die absolute Oberflächenspannung gemessen, sondern nur die Differenz zwischen benetztem und unbenetztem Zustand, da, im Gegensatz zu Fluiden, in Festkörpern zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen herrschen [41]. Das Verhältnis der polaren und dispersen Anteile sollte bei den Testfluiden möglichst unterschiedlich sein, um möglichst exakte Ergebnisse zu erhalten. Bei den verwendeten Substraten wurde Wasser mit $\sigma_{dispers} = 21,8 \text{ mN/m}$ und $\sigma_{polar} = 51 \text{ mN/m}$ und Diiodmethan mit $\sigma_{dispers} = 50,8 \text{ mN/m}$ und $\sigma_{polar} = 0 \text{ mN/m}$ gemessen. In der Abbildung 3.7 sind die aufgenommenen Tropfenkonturen für die beiden Prüffluidе gezeigt. Die Ergebnisse der Messungen sind im Kapitel 4.4 beschrieben.

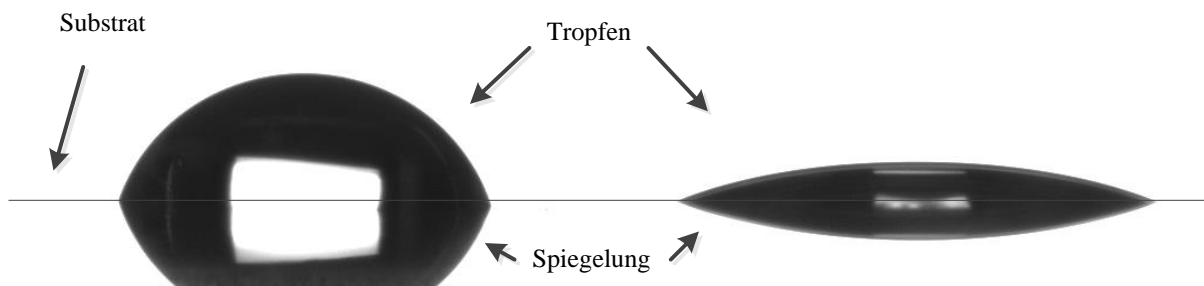


Abbildung 3.7: Tropfenkonturen der Prüffluidе Wasser (links) und Diiodmethan (rechts) auf Hostaphan PET GN4600, aufgenommen mit einem Krüss DSA 100 Tropfenkonturanalyse-System.

Mit dem Tropfenkonturanalyse-System ist es jedoch auch möglich über die Pendant-Drop-Methode („hängender Tropfen“) die Oberflächenspannung von niederviskosen Fluiden zu bestimmen. Hierzu wird das zu messende Fluid durch eine Hohnadel dosiert, bis sich ein herabhängender Tropfen bildet. Das Tropfenbild wird mit einer Kamera erfasst und dessen Kontur mit einer Bildauswertung vermessen. Unter Berücksichtigung der Dichte des Fluids kann daraufhin die gesamte Oberflächenspannung berechnet werden.

Eine Messung des Kontaktwinkels auf einer Referenzoberfläche (meist PTFE, $\sigma_{dispers} = ca. 19,5 \text{ mN/m}$ und $\sigma_{polar} = ca. 0,5 \text{ mN/m}$) ermöglicht die Unterteilung in die einzelnen Anteile.



Abbildung 3.8: Mit dem Tropfenkonturanalyse-System aufgenommenes Tropfenbild eines Fluids für die Messung der Oberflächenspannung im Pendant-Drop-Verfahren.

Vor allem bei schnell verdunstenden Systemen (wie z.B. Lösungen in Toluol) ist diese Art der Bestimmung der Oberflächenspannung stark fehlerbehaftet. Die dosierten Tropfen sollten im Gleichgewicht gemessen werden, was jedoch nur schwer zu erreichen ist. Durch die rasche Verdunstung der Lösemittel in den Fluiden ist es kaum möglich, die Messbedingungen und speziell den Messpunkt exakt und reproduzierbar zu gestalten. Daher wurden die Messungen mittels Videoaufnahmen ausgewertet. In diesem Messmodus kann jeder aufgezeichnete Frame zur Auswertung herangezogen werden. Damit kann der Tropfen zu einem reproduzierbaren Zeitpunkt, nämlich unmittelbar vor dem Abriss von der Hohnadel vermessen werden. Anstatt mit der Pendant-Drop-Methode kann die Oberflächenspannung von Fluiden auch mit einem Tensiometer bestimmt werden. Dabei wird ein Körper (Ring oder Platte) in das Fluid eingetaucht und die Kraft beim Herausziehen gemessen. Bei diesem Verfahren kann keine

Unterscheidung zwischen polarem und dispersem Anteil getroffen werden und es wird eine größere Fluidmenge als bei der Pendant-Drop-Methode benötigt [84].

3.2 Charakterisierung von gedruckten Schichten

Die Charakterisierungsmethoden für gedruckte Schichten wählt man zweckmäßig in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsreihe und den Zielgrößen. Im grafischen Drucken wird oft eine visuelle Auswertung vorgenommen. Dabei werden meist die Farbdichte, die Vergrößerung der Rasterpunkte oder weitere optische Eigenschaften (z.B. Glanz) der Schicht vermessen [94]. Im funktionalen Drucken werden Messungen der gewünschten Funktionalität durchgeführt wie z. B. Leitfähigkeit oder Fluoreszenz. Um ein Druckergebnis zu beurteilen, werden allerdings auch die topografischen Schichteigenschaften, vor allem die Schichtdicke und die Schichthomogenität, untersucht. Die Messverfahren für die Schichttopografie lassen sich in 3d-Profilometer und großflächige Messverfahren kategorisieren. Auf eine Auswahl dieser Verfahren wird im Folgenden eingegangen.

3.2.1 3d-Profilometer

Mit Hilfe von 3d-Profilometern können Schichten dreidimensional untersucht werden. Dabei wird die Schicht entweder mit einer Messspitze abgetastet (taktiles Messen), oder optisch vermessen. Gemeinsam haben diese Verfahren die vergleichsweise kleine Fläche (wenige Quadratmillimeter), die vermessen werden kann. Mit taktilen Messgeräten kann die Probe nur linienweise vermessen werden. Ein dreidimensionales Bild muss aus vielen Linien zusammengesetzt werden, was eine lange Messzeit bedingt. Auch die optischen Profilometer (konfokale Mikroskopie und Interferometrie) decken aufgrund der hohen benötigten Vergrößerung nur kleine Flächen ab. Durch das Kombinieren von Bildern in einem Raster (Stitching) kann die Fläche, zu Lasten der Messzeit, vergrößert werden. Ein wichtiger Faktor bei der Verwendung von Profilometern an gedruckten Proben ist das Ausrichten der Messebene (Leveling). Dabei wird die Ebene so gedreht, dass eine Fläche entsteht, auf der die unbedruckten Stellen des Substrats auf einer Höhe liegen. Eine erfolgreiche Messung kann also nur gelingen, wenn ausreichend unbedruckte Referenzstellen auf der Probe existieren. Am einfachsten lässt sich eine Schichtdickenmessung über die Kante einer Schicht durchführen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass gedruckte Schichten oft Überhöhungen an den Kanten aufweisen, also die Schichtdicke im Inneren geringer ist. In diesem Falle ist es notwendig, ein Raster von mehreren Bildern aufzunehmen, um die Schichtdicke im Inneren messen zu können (Siehe Abbildung 3.9).

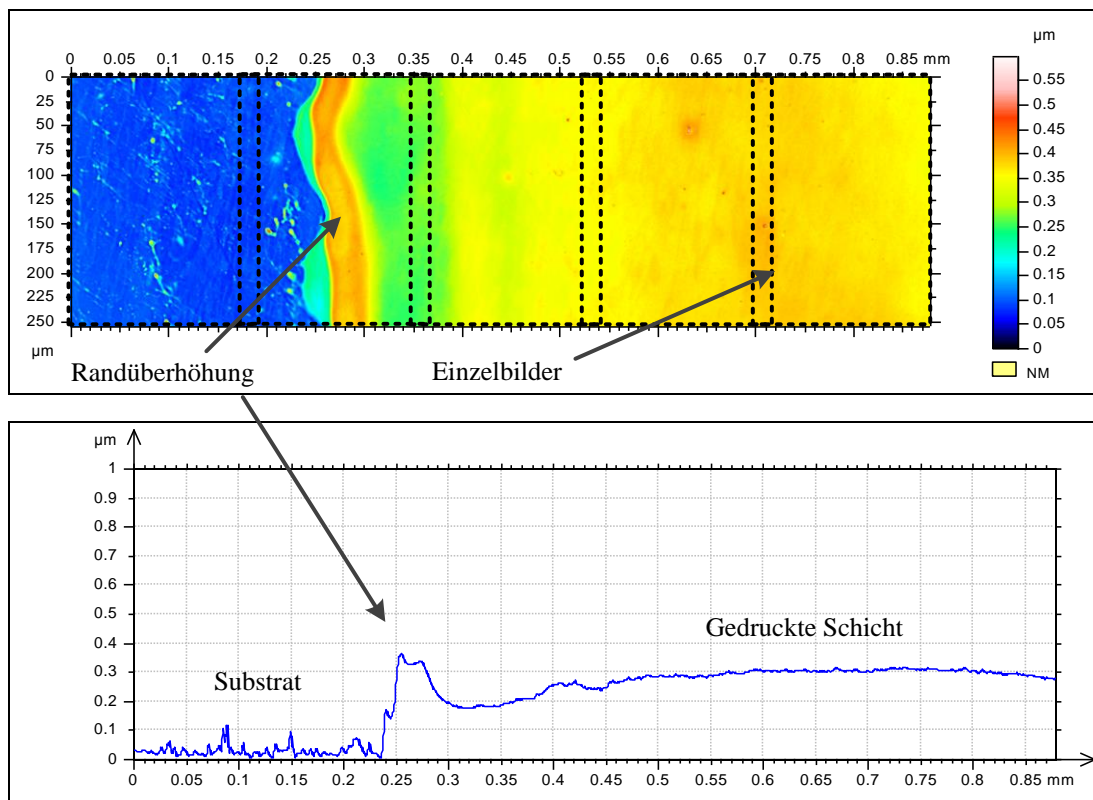


Abbildung 3.9 Draufsicht (oben) und Schnittdarstellung (unten) auf eine gedruckte Schicht, aufgenommen mit einem 3d-Profilometer (Interferometer). Im linken Teil des Bildes ist das Substrat zu sehen, rechts die Schicht mit einer charakteristischen Randüberhöhung. Die gestrichelten Linien zeigen die Einzelbilder der Messung an. Diese überlappen, um eine akkurate Ausrichtung zu garantieren.

Eine andere Möglichkeit zum Bestimmen der Schichtdicke ist das Entfernen von Teilen der Schicht um eine Schichtkante zu erzeugen, an der die Dicke direkt gemessen werden kann. Die besten Ergebnisse werden mit dem Einbringen von zwei parallelen Kratzern erzielt, zwischen denen die Schichtdicke gemessen wird. Wenn eine unbedruckte Kante vorliegt, kann auch ein Kratzer verwendet werden (siehe Abbildung 3.10). Auf Foliensubstraten bedruckt mit löslichem Material kann dies mit einem in Lösemittel getränkten Q-Tip (Wattestäbchen) erfolgen. Bei großen Schichtdicken ist dies aber kaum möglich. Daher muss oft die Messung über eine gedruckte Kante oder Linie erfolgen. Auf Glassubstraten können die Kratzer auch mit einem Skalpell erzeugt werden, da das Substrat dabei keinen Schaden nimmt.

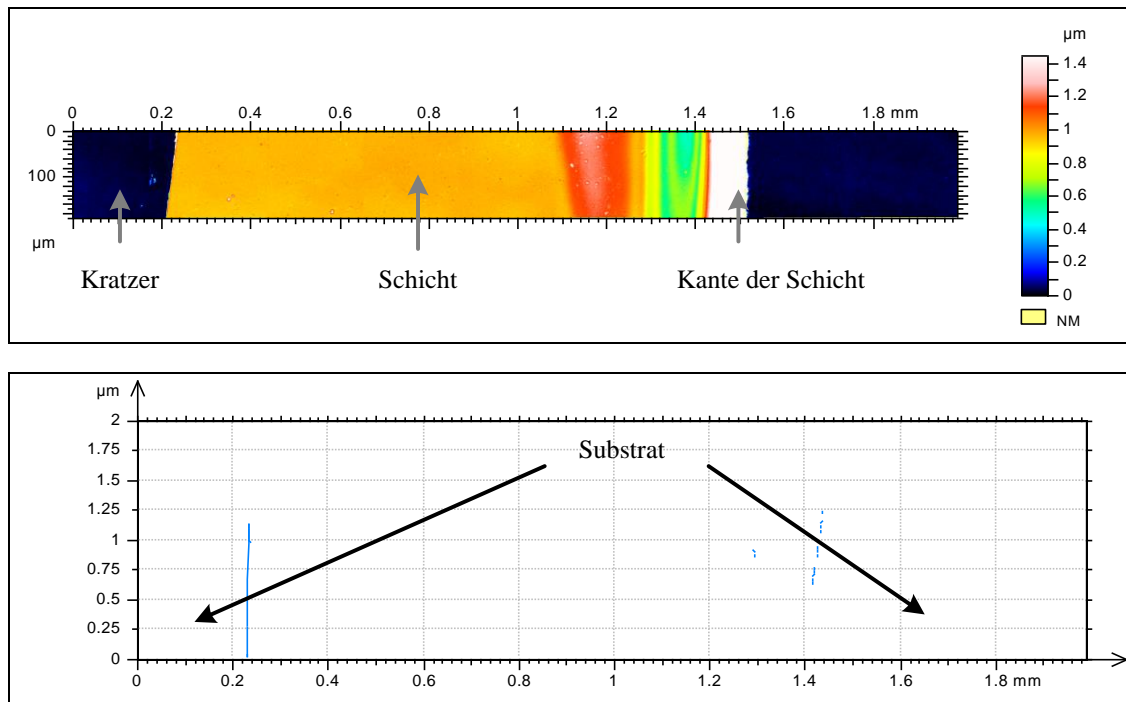


Abbildung 3.10: Draufsicht (oben) und Schnittdarstellung (unten) auf eine beschichtete Schicht, aufgenommen mit einem 3d-Profilometer (Interferometer). Für die Schichtdickenmessung wurde ein Kratzer mit einem Skalpell in die Schicht gemacht, zwischen dem und der Kante der Schicht die Schichtdickenmessung durchgeführt wird. Für die Messung wurden 10 Einzelbilder zusammengesetzt. Die Flanke an der Kante der Schicht weist eine sehr starke Steigung auf und konnte deshalb nicht aufgelöst werden.

3.2.1.1 Konfokale Mikroskopie

Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie wurde von Minsky 1957 patentiert [95]. Das Konzept wurde später weiterentwickelt und als Messgerät zur Messung von biologischen Strukturen eingesetzt [96]. Bei der konfokalen Mikroskopie werden die Beleuchtung und der Detektor in einem Punkt auf derselben Fokusebene abgebildet. Durch Aperturblenden am Detektor und an der Beleuchtung wird eine punktförmige Aufnahme und Beleuchtung der Probe ermöglicht. Diese wird Punkt für Punkt in einem Raster abgetastet und nur Punkte, die innerhalb der Fokusebene liegen, werden aufgenommen. Zur Erstellung eines dreidimensionalen Bildes muss zusätzlich die Fokusebene in vertikaler Richtung verändert werden. Meist wird hierzu die Probe in vertikaler Richtung bewegt. Der Einsatz der konfokalen Mikroskopie als Profilometer wurde 1982 von Hamilton et al. beschrieben [97]. Mit der Methode lassen sich Unebenheiten in Schichten und Schichtdicken messen. Mit Spezialobjektiven ist es sogar möglich, die Näpfchenstruktur eines Tiefdruckzylinders exakt

zu erfassen. Eine Schwierigkeit stellt dabei die numerische Apertur (NA) der Objektive dar, die meist nur die Abbildung von geringen Schrägen erlaubt. Bornemann et al. [98] verwendeten ein Objektiv mit einer NA von 0,95 und konnten so die Näpfchen vollständig vermessen. Die Bestimmung von Schöpfungsvolumina und Öffnungswinkel des Näpfchens, sogar das Erkennen von Verschmutzungen in der Gravur ist möglich. Genauer ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

3.2.1.2 Interferometrie

Die Interferometrie wird verstärkt zur Charakterisierung von Oberflächen eingesetzt. Bei diesem optischen Verfahren wird die Reflexion der Oberfläche der Probe mit der eines Referenzspiegels durch einen Strahlteiler kombiniert und mit einer Kamera aufgenommen. Sobald der optische Weg für einen Punkt auf der Referenzfläche und der Probe gleich lang ist, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz, was als hohe Intensität von der Kamera gemessen werden kann. Durch das Verändern der Weglänge (Verfahren der Probe oder des Objektivs) können so Punkte gleicher Höhe bestimmt werden. Um den Aufbau eines herkömmlichen Auflicht-Mikroskops verwenden zu können, ist es möglich Strahlteiler und Referenzspiegel innerhalb des Objektivs unterzubringen. Dieses so genannte Mirau-Objektiv wird zum Erfassen der Höheninformationen nur in der Höhe verstellt. Bei auf Interferometrie basierenden Profilometern werden zwei verschiedene Messmethoden eingesetzt. Mit der Phase-Shift Interferometrie (PSI) lassen sich sehr dünne Schichten mit sub-nanometer Auflösung vermessen. Allerdings sind die maximalen Schichtdickenunterschiede innerhalb einer Probe auf ein Viertel der Wellenlänge der Beleuchtung begrenzt [99]. Dies lässt sich durch die Verwendung von verschiedenen Wellenlängen [100] oder Berechnungsmethoden auf wenige Mikrometer ausdehnen. Bei Proben mit unterschiedlich reflektiven Materialien kann es jedoch weiterhin dazu kommen, dass die gemessene Schichtdicke um ein vielfaches der Wellenlänge abweicht. Für raue Oberflächen eignet sich die Vertical-Scanning-Interferometry (VSI), auch Weißlichtinterferometrie genannt, besonders. Dabei wird statt einer schmalbandigen Beleuchtung wie bei der PSI eine breitbandige Lichtquelle (Weißlicht) verwendet [99], [101].

3.2.1.3 Optisches Profilometer Sensofar PL μ Neox

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Sensofar Pl μ Neox Optical Profiler eingesetzt. Mit diesem Gerät ist es möglich, sowohl Messungen mit konfokaler Mikroskopie als auch mit Interferometrie (PSI und VSI) durchzuführen. Im Gegensatz zu anderen konfokalen Mikroskopen ist für das Vermessen der Probe kein bewegliches Teil nötig, sondern ein

reflektives schaltbares Display erfüllt diese Funktion [102]. Für interferometrische Messungen stehen Objektive mit 5 bis 50-facher Vergrößerung zur Verfügung, was eine sichtbare Fläche von 2,5 x 1,5 mm bis 0,25 x 0,19 mm ermöglicht. Konfokale Messungen sind mit Vergrößerungen von 10 bis 50-fach durchführbar, die laterale Auflösung liegt dabei zwischen 100 und 3 nm. Mit der Interferometrie soll das Gerät eine Auflösung von unter 0,1 nm ermöglichen. Dies ist durch einen speziellen piezoelektrischen Antrieb für die Höhenverstellung möglich, der eine hochgenaue Positionierung des Messkopfs sicherstellt [103].



Abbildung 3.11: Sensofar Plu Neox Optical Profiler (Quelle: IDD).

3.2.1.4 Taktilen Messen

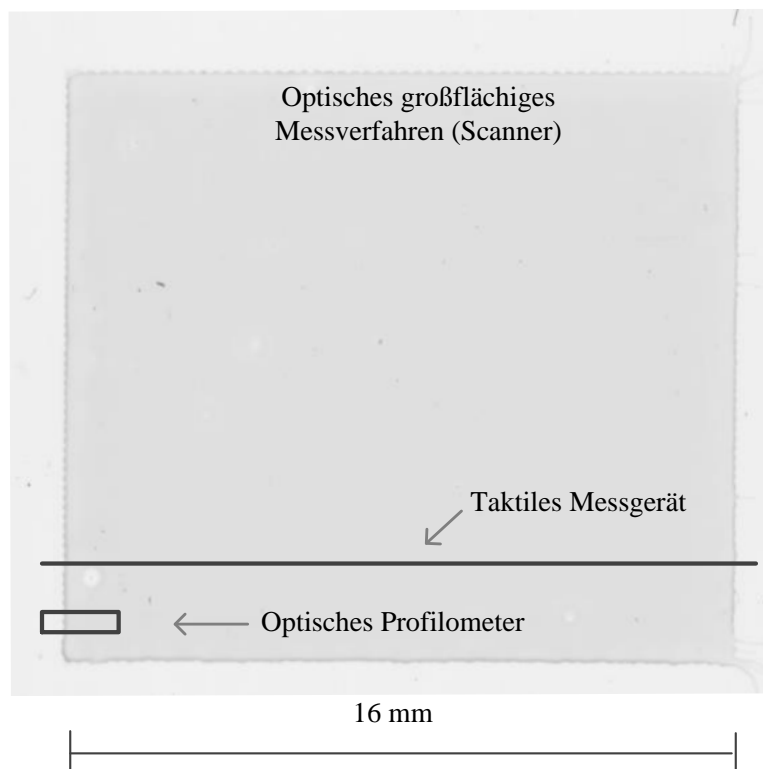
Eine gängige Methode zur Messung von Oberflächen ist das linienweise Abtasten der Oberfläche mit einer Messspitze. Für Messungen im Nanometer-Bereich werden meist Geräte der Dektak Serie von Veeco eingesetzt. Je nach Ausbaustufe können verschiedene Leveling oder Stitching-Algorithmen angewendet werden. Neben den Profilbildern können auch Flächen, zusammengesetzt aus einzelnen gemessenen Linien, dargestellt werden. Nachteilig bei diesem Messverfahren ist die lange Messzeit und die Möglichkeit der Beschädigung der Probe durch die Messnadel, was bei organischen Schichten auf Polymerfolien häufig der Fall ist.

Zur Charakterisierung von Oberflächen im Nanometerbereich kann auch ein Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) eingesetzt werden. Das Prinzip ist

ähnlich dem taktilen Messen, nur dass der Radius der Messspitze im Bereich von wenigen Nanometern liegt. Es gibt verschiedene Messmodi bei denen die Messspitze entweder durch Abstoßungskräfte direkt über Probenoberfläche gehalten wird, oder durch eine externe Anregung über der Schicht oszilliert. Außer der Oberflächentopographie können mit einem AFM auch weitere Schichteigenschaften, wie Magnetstärke, chemische Zusammensetzung oder Austrittsarbeit erfasst werden. Alle Größen lassen sich mit einer Auflösung im Nanometer-Bereich bestimmen, jedoch in einem verhältnismäßig kleinen Testfeld. [104], [105], [106]

3.2.2 Optische großflächige Messverfahren

Für die Bestimmung der Schichtdicke bei relativ homogenen Proben und der Erkennung von lokalen Druckfehlern sind die Profilometer gut geeignet. Zum vollständigen Erfassen eines gesamten Messfelds oder Druckbogens sind sie jedoch ungeeignet, da dies sehr viel Zeit und Rechenleistung erfordern würde. Um Druckfehler und Inhomogenitäten über größere Flächen sichtbar zu machen und zu archivieren, eignen sich andere optische Messverfahren. Die Abbildung 3.12 zeigt einen Vergleich zwischen der Größe des Messfeldes der beschriebenen Verfahren, um eine Schicht von einigen hundert Nanometern Dicke zu messen. Zusätzlich ist beispielhaft eine Messfläche angegeben, in der eine erfolgreiche Messung an der gezeigten Probe möglich ist.



Messverfahren	Messfläche	Messzeit
Scanner	16*16 mm ²	ca.3 s
Optisches Profilometer	0,9*0,25 mm ²	Mehrere Minuten
Taktilen Messgerät	18 mm	> 5 min.

Abbildung 3.12: Vergleich der Messfläche und der Messzeit von verschiedenen Messverfahren zur Messung der Oberfläche und Schichtdicke von dünnen Schichten.

Mit optischen Verfahren kann die gesamte Fläche eines Druckbogens auf einmal aufgenommen werden. Je nach Verfahren und Auflösung und Feldgröße variiert dabei die Messzeit, sie liegt jedoch weit unter der von 3d-Profilometern. Mit optischen Profilometern ist nur eine Messung von wenigen Millimetern möglich, weil sonst kein korrektes Leveling möglich ist. Mit einem taktilen Messgerät kann die Probe nur linienweise abgetastet werden, für die Vermessung einer Fläche ist sehr viel Messzeit notwendig.

Es gibt verschiedene Verfahren, gedruckte Schichten optisch großflächig zu erfassen. Immer werden dazu ein Detektor und eine Beleuchtung benötigt. Je nach Transparenz der Probe kann im Auf- oder Durchlicht-Modus gemessen werden. Eine mögliche Lösung ist eine Kamera mit einer Makrooptik und einem Reprotisch mit Beleuchtung. Je nach Optik kann dabei

das gesamte Messfeld mit einem Bild aufgenommen werden. Die andere Variante ist die Messung mit einem Scanner oder inline mit einem Zeilensensor. Je nach Beleuchtungseinstellung können unterschiedliche Defekte in der gedruckten Schicht sichtbar gemacht und digitalisiert werden. Mittels der Durchlichtmessung von semitransparenten Proben können Veränderungen der Schichtdicke als unterschiedliche Intensitäten am Sensor detektiert werden. Eine Messung der Schichtdicke ist bei bestimmten Materialien mittels einer Kalibrierung möglich. Die Bestimmung von Schichthomogenität und Schichtdicke von gedruckten Schichten mit einem Scanner wird im Kapitel 5 detaillierter beschrieben.

3.3 Charakterisierung von Tiefdruckformen

Das Schöpfvolumen einer Tiefdruckform ist ein wichtiger Parameter, denn von diesem hängt ab, welche Fluidmenge bei optimalen Bedingungen auf das Substrat übertragen werden kann. Das maximale Schöpfvolumen einer Gravur ist von den unterschiedlichen Gravurparametern abhängig. Aus dem Rasterwinkel, der Rasterweite und dem Spitzenwinkel ergibt sich, bei Annahme einer minimalen Stegbreite, ein bestimmtes Schöpfvolumen für den Vollton der Gravur. Diese minimale Stegbreite wird jedoch von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich eingestellt. So kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei gleichen Gravurparametern immer identische Schöpfvolumina entstehen. Daher ist für Untersuchungen zur Schichtbildung zu empfehlen, die Druckform genau zu charakterisieren. Hierzu gibt es kommerziell erhältliche Systeme, die mit unterschiedlichen Verfahren die Gravur vermessen. In der zeitgleich mit dieser Arbeit entstehenden Untersuchung von Thieme [107] werden verschiedene kommerzielle Messgeräte zur Vermessung von Gravuren in Rasterwalzen verglichen. Über die verwendeten Algorithmen und die Genauigkeit der Geräte für Tiefdruckformen mit Chromoberflächen ist jedoch wenig bekannt. Eine Untersuchung von Hrehorova und Kattumenu [108] zeigt, dass Interferometrie zur Messung von Näpfchen im Tiefdruck eingesetzt werden kann. In dieser Arbeit wurde die Methode von Bornemann und Guck [98] zur Charakterisierung der Druckformen eingesetzt.

3.3.1 Vermessung von Tiefdrucknäpfchen mit konfokaler Mikroskopie

In der Veröffentlichung von Bornemann und Guck [98] wurde eine neue Methode zur Vermessung von Tiefdrucknäpfchen vorgestellt. Diese nutzt die konfokale Mikroskope als Messmethode. Wichtig zur Anwendung der Methode ist die Benutzung eines speziellen 50-fach-Objektivs mit sehr geringer numerischer Apertur was eine Auflösung von Flanken mit bis zu 71° ermöglicht. Als Messgerät wurde das vorher vorgestellte Sensofar Plu Neox

verwendet, das aufgrund seines piezoelektrischen Antriebs sehr genaue Höheninformationen liefert. Zu Vermessung von Zylindern wurde ein spezieller Tisch entwickelt, der das genaue Positionieren und Rotieren der Tiefdruckzylinder ermöglicht.

Die Zylindervermessung besteht aus verschiedenen Schritten. Als erstes werden mit einem Objektiv mit 10-facher Vergrößerung mehrere Näpfchen aufgenommen. Daraus werden Rasterwinkel und Rasterweite bestimmt. Im zweiten Schritt wird ein einzelnes Näpfchen mit dem beschriebenen 50-fach-Objektiv vermessen, wobei sich Näpfchentiefe, Spitzenwinkel und Näpfchenvolumen bestimmen lassen. Anschließend wird das Schöpfvolumen aus den gemessenen Größen berechnet. Die Auswertung wurde mit der Software Mountains Map 5.1 durchgeführt.

3.3.2 Abgewandelte Messmethode zu Vermessung von Tiefdrucknäpfchen

Bei elektromechanisch gravierten Tiefdrucknäpfchen besteht ein geometrischer Zusammenhang zwischen der Näpfchenfläche und dem Schöpfvolumen. Da der Stichel innerhalb einer Gravur identisch ist, wird die Näpfchentiefe und somit auch die Öffnungsfläche des Näpfchens bei Halbtongravuren variiert.

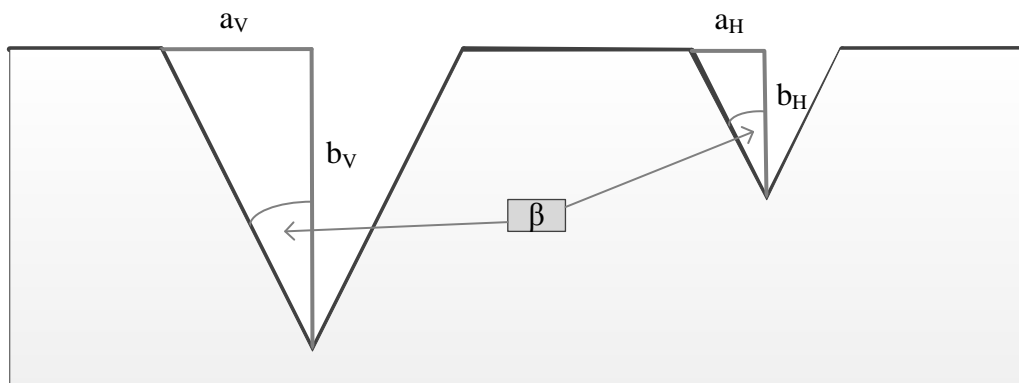


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung eines Voll- und Halbtonnäpfchens im Schnitt.

Der Zusammenhang der Näpfchenfläche zum Volumen eines Vollton- und Halbtonnäpfchens ist wie folgt:

$$V_V = \frac{1}{3} A_V * b_V \quad \text{Gleichung 3.10}$$

$$V_H = \frac{1}{3} A_H * b_H \quad \text{Gleichung 3.11}$$

Wobei b der Näpfchentiefe, A die Näpfchenfläche und V dem Näpfchenvolumen entspricht. Zusätzlich entspricht das Volumen des Halbtonnäpfchens dem des Volltonnäpfchens multipliziert mit dem Halbton x :

$$V_H = V_V * x \quad \text{Gleichung 3.12}$$

Da der Winkel der Näpfchenspitze, bedingt durch den gleichbleibenden Stichelwinkel β , bei Veränderung der Tiefe identisch bleibt (siehe Abbildung 3.13), gilt:

$$\tan \beta = \frac{a_V}{b_V} = \frac{a_H}{b_H} \quad \text{Gleichung 3.13}$$

Mit für quadratische Näpfchen mit $A = (2a)^2$ ergibt sich für die Näpfchentiefe b :

$$b_H = b_V * \sqrt{\frac{A_H}{A_V}} \quad \text{Gleichung 3.14}$$

Nach Zusammenfassen der Einsetzen der vorherigen Gleichungen 3.11 – 3.15 erhält man für den Halbton x :

$$x = \left(\frac{A_H}{A_V} \right)^{1,5} \quad \text{Gleichung 3.15}$$

Daraufhin lässt sich das Näpfchenvolumen des Halbtons nach Gleichung 3.12 berechnen. Da das Raster zwischen Voll- und Halbton gleich bleibt, gilt dieser Zusammenhang auch für das Schöpfvolumen (Volumen pro Fläche). Hierdurch lässt sich die Messung der Gravur vereinfachen, da nur eine konfokale Messung des Volltons nötig ist. Die Öffnungsflächen der Näpfchen lassen sich im Falle von Tiefdruckplatten einfach mit einem Lichtmikroskop vermessen (Siehe Abbildung 3.14).

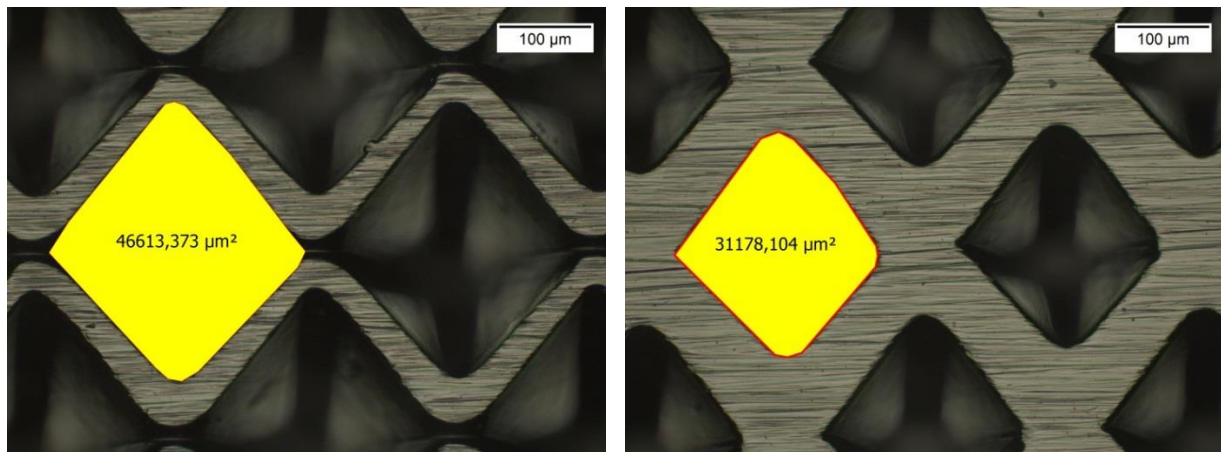


Abbildung 3.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Vollton- (links) und Halbtonflächen in einer flachen Tiefdruckform. Markiert sind die unterschiedlich großen Öffnungsflächen der Näpfchen. Nach Gleichung 3.15 ergibt sich ein Halbton von $x = 0,55$.

Vor allem für flache Tiefdruckplatten ist dieses abgewandelte Messverfahren leicht anwendbar. Sinnvoll ist es vor allem für Tiefdruckplatten, die Verschmutzungen in der Gravur aufweisen, was eine Volumenmessung stark beeinflusst. Dies resultiert aus einer Änderung der Reflektivität an den verschmutzten Stellen. Obwohl die Verschmutzungen das Schöpfovolumen nur sehr wenig beeinflussen, werden diese bei der konfokalen Messung stark vergrößert. Meist sitzen diese Verschmutzungen nur auf einer Flanke der Näpfchen in der Rakelrichtung. Hierbei kann bei der Volumenbestimmung der Volltonnäpfchen nur das Volumen der nicht verschmutzten Hälfte des Näpfchens verwendet und auf das Gesamtvolumen hochgerechnet werden. Die Abbildung 3.15 zeigt ein dreidimensionales Bild von konfokal gemessenen Näpfchen. An einer Flanke der Näpfchen in Druckrichtung sind Verschmutzungen erkennbar, die zu Messfehlern bei der Volumenmessung führen.

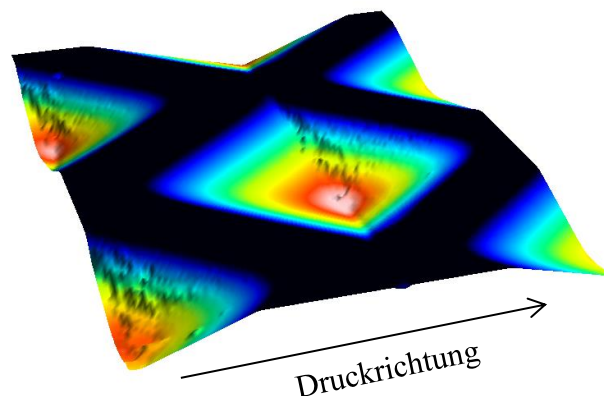


Abbildung 3.15: Dreidimensionale Aufnahme einer Tiefdruckplatte mit verschmutzten Näpfchen, aufgenommen mit konfokaler Mikroskopie.

4. Versuchsaufbau und –durchführung

Um den Einfluss von Druckform und Viskosität auf die Homogenität von gedruckten Schichten zu untersuchen, wurden verschiedene Versuchsreihen geplant und durchgeführt. Die dafür verwendete Probedruckmaschine, Druckformen, Fluide und Substrate werden mit den entsprechenden Parametern und Kenngrößen in diesem Kapitel beschrieben. Zusätzlich wird auf die Durchführung der Druckversuche eingegangen. Zu Beginn wird jedoch erst eine Kategorisierung der verschiedenen Klassen von Druckmaschinen beschrieben, in die die Probedruckmaschinen eingeordnet werden können.

4.1 Druckversuche mit Probedruckmaschinen

Für die vorliegende Untersuchung wurde eine Probedruckmaschine (auch Bedruckbarkeitsgerät oder Proofer genannt) verwendet. Der ursprüngliche Anwendungszweck von Probedruckmaschinen sind erste Tests bei der Entwicklung von Farben und Substraten oder zur Untersuchung von Kombinationen aus beidem, meist in Verbindung mit Vorbehandlungsprozessen. Die Druckmaschinen dieser Art zeichnen sich durch ein kleines Druckformat (meist kleiner als DIN A4) aus und können mit einer sehr geringen Fluidmenge (< 1 ml) betrieben werden. Druckversuche mit diesen Probedruckmaschinen sind somit deutlich günstiger als der Test auf Produktionsmaschinen und weniger zeitintensiv. Jedoch ergeben sich daraus auch Schwierigkeiten, denn die Einstellbarkeit der Probedruckmaschinen unterscheidet sich oft von der der Produktionsmaschinen. So lässt sich zum Beispiel bei einigen Probedruckmaschinen für den Tiefdruck keine direkte Kraft zwischen dem Druckformzylinder und dem Presseur einstellen, sondern nur ein Anstellweg. Die Kraft hängt somit von der Elastizität des Substrats und des Presseurs ab, was eine direkte Übertragung der Werte auf Produktionsmaschinen verhindert. Im Tiefdruck ist die Druckgeschwindigkeit ein wichtiger Prozessparameter. Oft reicht der Geschwindigkeitsbereich der Probedruckmaschinen nur bis ca. 1 m/s, in Produktionsmaschinen werden dagegen Geschwindigkeiten bis zu 15 m/s erreicht. Auch die Reproduzierbarkeit der Einstellungen ist oft nicht ausreichend, um Versuche verlässlich zu wiederholen.

Trotz der beschriebenen Schwierigkeiten werden vor allem im funktionalen Drucken Probedruckmaschinen in der Forschung eingesetzt. Im Gegensatz zu größeren Maschinen sind die Voraussetzungen zum Betrieb von Probedruckmaschinen viel geringer. Zusätzlich zu dem geringeren Kaufpreis und der kleineren benötigten Infrastruktur sind hierbei vor allem keine

besonders ausgebildeten Bediener nötig. Da die Fluide für das funktionale Drucken sich meist im Forschungsstadium befinden, sind sie teuer oder schwierig zu beschaffen. Daher sind Druckmaschinen notwendig, die den Betreib mit geringen Fluidmengen ermöglichen. Probedruckmaschinen können meist mit Fluidmengen unter einem Milliliter betrieben werden.

Um die Lücke zwischen den Probe- und Produktionsmaschinen zu schließen, eignen sich die so genannten Labordruckmaschinen. Sie besitzen einige Eigenschaften von Produktionsmaschinen wie z. B. genaue Einstell- und Messbarkeit der Druckparameter (oft sogar genauer als bei Produktionsmaschinen) und bieten ein größeres Druckformat (ca. DIN A4). Ein geringer Fluidverbrauch ist auch hier von großer Bedeutung, durch höhere erzielbare Geschwindigkeiten liegt dieser jedoch bei ca. 50-200 ml pro Druckversuch. Eine Mindestfluidmenge ist bei solchen Maschinen zum Drucken notwendig, da hier zur Einfärbung des Tiefdruckzylinders oft Tauchwalzen- oder Kammerrakelsysteme eingesetzt werden können. Mit diesen Labordruckmaschinen können wichtige Erkenntnisse für eine Hochskalierung auf Produktionsmaschinen erzielt werden, jedoch sind kaum Maschinen dieser Art käuflich zu erwerben.

Es ist daher meist notwendig für größere Versuchsreihen auf Probedruckmaschinen zurückzugreifen. Wichtig dabei ist, dass die Limitationen der Probendruckmaschinen bei der Versuchsplanung berücksichtigt werden und dass die gefundenen Zusammenhänge unter Umständen nicht auf eine Produktionsmaschine übertragbar sind.

Die Kategorisierung der verschiedenen Druckmaschinenarten (Probedruckmaschinen, Labordruckmaschinen, Produktionsmaschinen) entspricht dem Laborkonzept des Instituts für Druckmaschinen an der Technischen Universität Darmstadt, welches unter anderem in den Veröffentlichungen von Dörsam [109] und Willmann [9] beschrieben wird.

4.2 RK Printing Proofer

Der RK Printing Proofer ist eine Probedruckmaschine die außer für den Tiefdruck noch für indirekten Tiefdruck, Flexodruck und Folienlaminierung gerüstet werden kann. Im Gegensatz zu industriellen Tiefdruckmaschinen ist die Tiefdruckform als eine flache Platte ausgeführt und das Substrat wird auf den kompressiblen Presseur geklebt (siehe Abbildung 4.1).

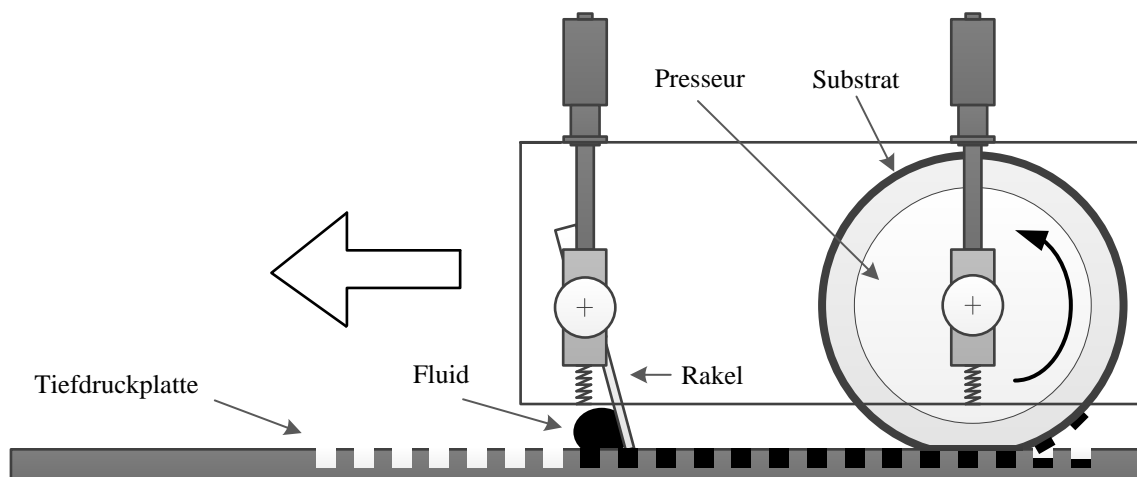


Abbildung 4.1: Prinzipskizze des RK Printing Proofers: Das Substrat ist auf einem elastischen Presseur fixiert, der gemeinsam mit der angestellten Rakel über die gravierte Tiefdruckplatte bewegt wird. Das Fluid wird vor die Rakel dosiert, durch die Bewegung der Rakel über die Gravur der Tiefdruckplatte wird diese eingefärbt.

Die druckbare Fläche beträgt $160 \times 95 \text{ mm}^2$, die maximale Druckgeschwindigkeit liegt bei ca. $0,8 \text{ m/s}$. Der Presseur hat einen Durchmesser von 75 mm und ist mit einer elastischen Gummischicht mit einer Shore-A Härte von 65 ausgestattet. Als Rakel wurde eine Stahlrakel ohne Beschichtung oder Phase verwendet. Das Gerät wird mit elektrischem oder pneumatischem Antrieb geliefert, beide Varianten wurden verwendet. In der Forschung wird dieses Gerät in verschiedensten Veröffentlichungen als Versuchsplattform verwendet [67], [110], [111].

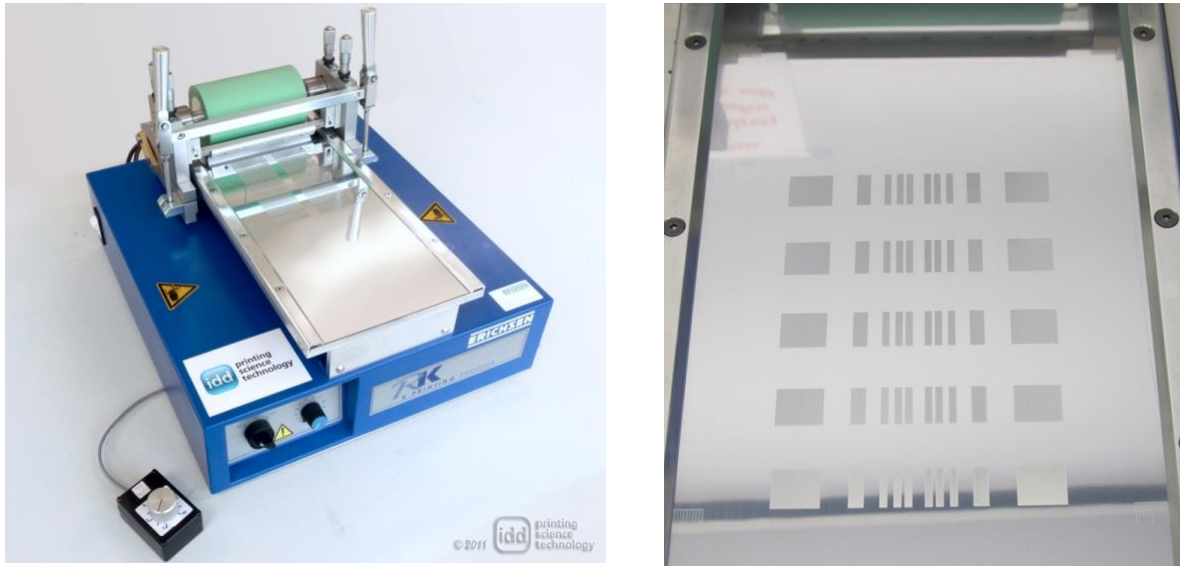


Abbildung 4.2: Links: RK Printing Proofer (Quelle: IDD), rechts: flache Tiefdruckplatte für einen RK Printing Proofer mit dem verwendeten Testlayout.

In Abbildung 4.3 ist die Anstellung der Rakel und des Presseurs an die Tiefdruckplatte des RK Printing Proofers schematisch dargestellt.

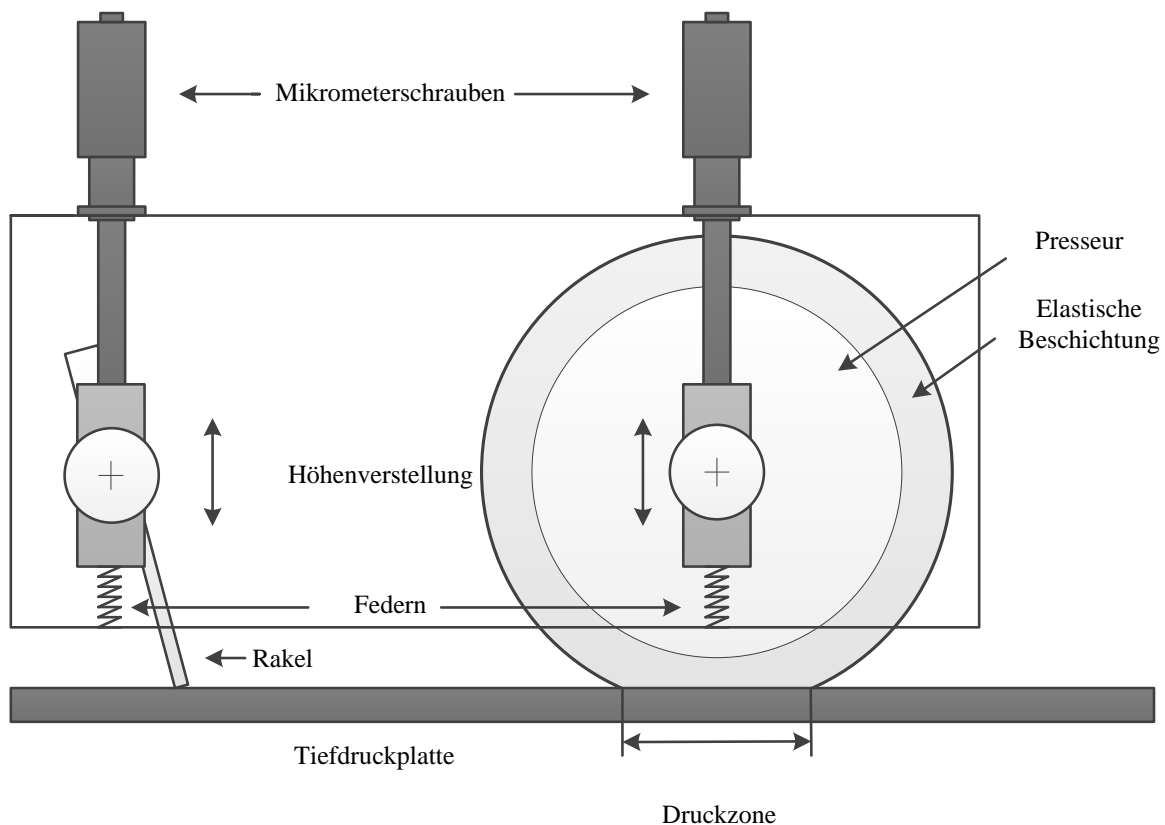


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Anstellung der Rakel und des Presseurs an die Tiefdruckplatte am RK Printing Proofer.

Die Rakel und der Presseur werden, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, mit Mikrometerschrauben gegen die Tiefdruckplatte angestellt. Als Gegendruckelemente dienen Schraubenfedern. Durch Anstellung des Presseurs an die Tiefdruckplatte bildet sich in der elastischen Schicht des Presseurs eine Abflachung aus. In dieser Druckzone (auch Nip genannt) wird das Fluid auf das Substrat übertragen. Bei dem RK Printing Proofer kann die Druckkraft zwischen Presseur und Tiefdruckplatte nicht direkt gemessen oder eingestellt werden, mit einer Messung der Breite der Druckzone kann diese jedoch quantitativ eingestellt werden. Dafür wurde ein Nip-Messgerät vom Typ *DigiNip* (technische Daten im Anhang) eingesetzt, welches mit druckempfindlichen Messsonden ausgestattet ist. Bei unterschiedlicher Positionierung der Messsonden in der Druckzone können trotzdem Abweichungen bei der Anstellung entstehen. Die Rakel wird mit den Mikrometerschrauben händisch auf Weg angestellt.

Es ist zudem davon auszugehen, dass die Geschwindigkeit der Druckmaschine nicht konstant über die Drucklänge ist. Im Falle des elektrischen Printing Proofer konnte dies durch eine Messreihe mit einer High-Speed Kamera bestätigt werden (siehe Abbildung 4.4). Die ausgewerteten Versuchsreihen wurden mit dem pneumatisch angetriebenen RK Printing

Proofer durchgeführt, von dem eine konstantere Geschwindigkeit erwartet wurde, was jedoch nicht messtechnisch überprüft wurde.

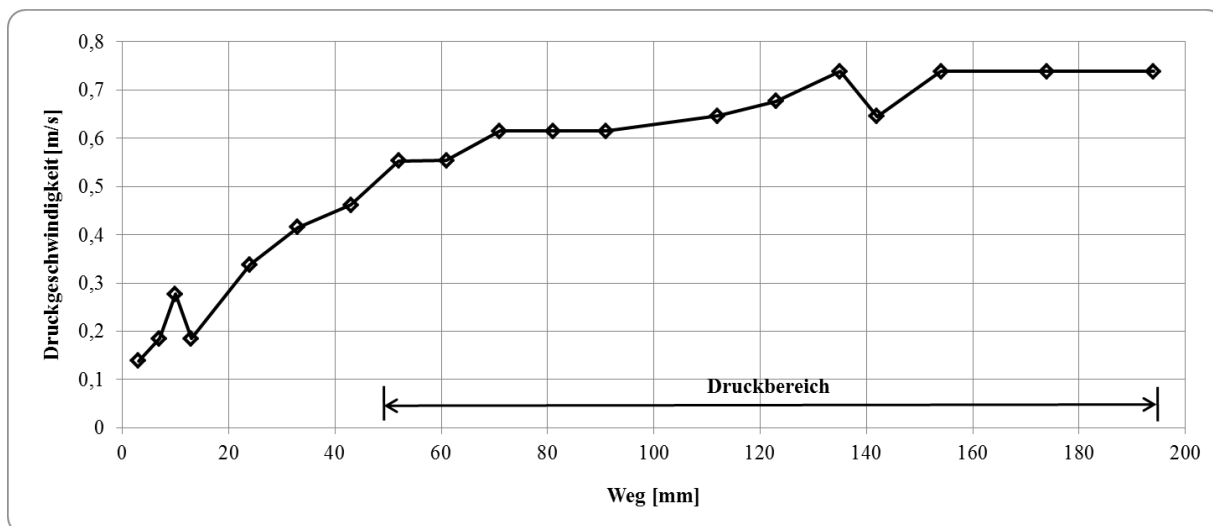


Abbildung 4.4: Verlauf der Druckgeschwindigkeit des RK Printing Proofers, elektrische Ausführung, aufgetragen über dem Weg auf Druckplatte. Diese Kurve wurde durch Messungen mit einer High-Speed Kamera erzeugt.

Trotz den beschriebenen Schwierigkeiten bietet der RK Printing Proofer eine verlässliche Versuchsplattform, um aussagekräftige Versuchsreihen durchzuführen. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, ist jedoch eine sehr gewissenhafte Versuchsdurchführung notwendig.

4.3 Druckformen

Bei der Auswahl der Druckformen wurde darauf geachtet, einen möglichst großen Bereich der vorhandenen Raster und Schöpfungsvolumina abzudecken. Dabei wurden nicht nur die im grafischen Tiefdruck üblichen Raster (58-100 l/cm [54]) verwendet, sondern auch sehr feine Raster, wie sie für die Erzeugung von dünnen Schichten für das funktionale Drucken benötigt werden. Die Druckformen sind als Tiefdruckplatten ausgeführt und wurden mittels elektromechanischer Gravur im Ballardhaut-Verfahren (siehe Kapitel 2.2.3) hergestellt. Als Testfelder wurden rechteckige Flächen von 16*14 mm² verwendet, die kleineren rechteckigen Flächen wurden nicht ausgewertet. Die Ausdrücke der Testfelder wurden nach dem Drucken auf Schichthomogenität und Schichtdicke hin charakterisiert. Ein Teil des Testlayouts der Druckform ist in der Abbildung 4.5 dargestellt, pro Druckform sind zehn verschiedene

Testfelder mit zwei unterschiedlichen Rastern und fünf unterschiedlichen Halbtönen graviert (siehe Tabelle 4.1).

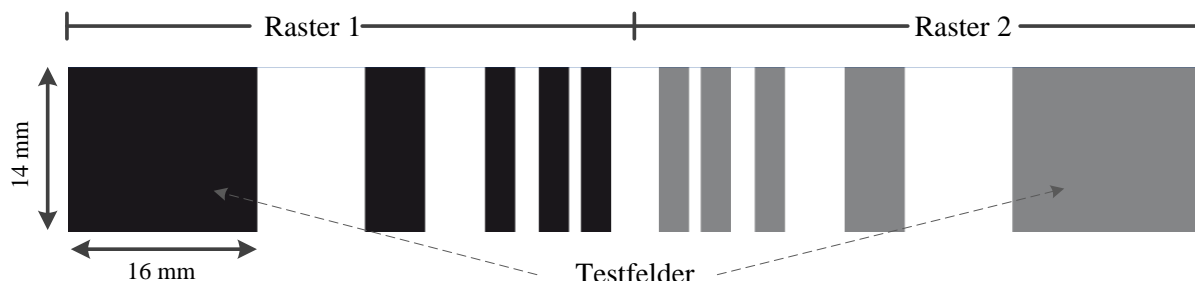


Abbildung 4.5: Eine Reihe des Testlayouts der Tiefdruckplatten. Die beiden Testfelder weisen einen konstanten Halbton und zwei unterschiedliche Raster auf.

Mit fünf Halbtönen von 100%-55% bei zehn verschiedenen Rasterungen (40-140 l/cm) ergeben sich 50 unterschiedliche Testfelder auf fünf Tiefdruckplatten. Bei der elektromechanischen Gravur wurde ein Stichelwinkel von 120° und ein Rasterwinkel von 37° eingestellt. In der Tabelle 4.1 ist das Schöpfvolumen der einzelnen Testfelder aufgelistet.

Tabelle 4.1: Daten der Näpfchengravur der verwendeten Druckformen. Auf jeder Tiefdruckplatte befinden sich zehn Testfelder mit je zwei verschiedenen Rastern und fünf verschiedenen Halbtönen. Die Schöpfvolumenwerte sind nach dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Verfahren bestimmt.

	Platte 1		Platte 2		Platte 3		Platte 4		Platte 5	
Raster [l/cm]	40	48	54	60	70	80	90	100	120	140
Halbton	Schöpfvolumen [ml/m²]									
100%	16,8	14,7	13,1	11,4	9,1	7,7	6,3	6,1	4,8	3,7
95%	16,0	13,9	12,4	10,9	8,6	7,3	6,0	5,8	4,6	3,6
90%	15,1	13,2	11,8	10,3	8,2	6,9	5,7	5,5	4,3	3,4
85%	14,3	12,5	11,1	9,7	7,7	6,5	5,4	5,2	4,1	3,2
55%	9,3	8,1	7,2	6,3	5,0	4,2	3,5	3,4	2,6	2,1

4.4 Fluide und Substrate

Da in dieser Untersuchung grundsätzliche Zusammenhänge im Tiefdruck erforscht werden sollen, wurden Referenzmaterialien eingesetzt, deren Zusammensetzung bekannt ist und deren Eigenschaften gezielt verändert werden können. Bezogen auf das funktionale Drucken können hier jedoch nicht alle verwendbaren Materialien berücksichtigt werden. Die häufig eingesetzten Materialklassen (kleine Moleküle, Polymere, Partikelsuspension) unterscheiden sich in ihren Fluideigenschaften voneinander. Vor allem die Änderung der Viskosität und der Oberflächenspannung bei Veränderung des Feststoffanteils ist dabei unterschiedlich. Die Veränderung der Viskosität ist einer der zentralen Einflussparameter auf den Druckprozess, und dessen Einfluss wird in dieser Untersuchung genau betrachtet. Daher ist es notwendig, dass die verwendeten Fluide auf möglichst unterschiedliche Viskositäten einstellbar sind. Um die Viskosität einer Polymerlösung zu beeinflussen, sind unterschiedliche Ansätze möglich. Zum einen kann über die Konzentration des gelösten Stoffs eine deutliche Viskositätsänderung herbeigeführt werden [112]. Zu beachten ist hierbei, dass sich auch das viskoelastische Verhalten der Lösungen ab einer bestimmten Konzentration ändern kann. Eine weitere Möglichkeit, die Viskosität einer Polymerlösung zu verändern bietet die Verwendung unterschiedlicher molarer Massen. Bei vielen Polymerarten resultiert dies aus einer geänderten Kettenlänge und somit in einer erheblichen Veränderung der Viskosität der angesetzten Lösung [112]. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Polymere ist die Möglichkeit, die Viskosität stark zu beeinflussen, ohne jedoch große Änderungen an der Oberflächenspannung zu erhalten, welche hauptsächlich durch das Lösemittel bestimmt wird. Dies ermöglicht eine Betrachtung des Einflusses der Viskosität auf den Druckprozess, ohne dabei die Oberflächenspannung als Einflussparameter betrachten zu müssen.

Um möglichst nah an einer Anwendung zu bleiben, wurden Polymere verwendet, die in organischen Lösemitteln gelöst sind. Um unterschiedliche Trocknungsgeschwindigkeiten testen zu können, ist es sinnvoll, Lösemittel mit unterschiedlichen Dampfdrücken zu verwenden. Diese Eigenschaft des Lösemittels bestimmt maßgeblich deren Trocknungsgeschwindigkeit [113] und spielt somit eine wichtige Rolle bei der Schichtbildung des Materials. Die verwendeten Lösemittel Toluol und Anisol werden häufig im Bereich der organischen Elektronik verwendet. In der Tabelle 4.2 sind wichtige Eigenschaften der verwendeten Lösemittel, in der Tabelle 4.3 wichtige Eigenschaften der verwendeten Polymere aufgelistet. Weitere Informationen zu den verwendeten Polymeren befinden sich im Anhang.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der verwendeten Lösemittel.

Lösemittel	Viskosität bei 20 °C [mPas]	Oberflächenspannung [mN/m]	Dichte bei 20°C [g/cm³]	Dampfdruck bei 20°C [hPa]
Anisol	1,2	35,9	0,99 [114]	3,2 [114]
Toluol	0,65	28,6	0,87 [115]	29,1 [115]

Tabelle 4.3: Eigenschaften der verwendeten Polymere.

Polymer	Abkürzung	Durchschnittliche Molare Masse [g/mol]	Dichte bei 20°C [g/cm³]
Polystyrol	PS	197000	ca. 1,04 [116]
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	120000	ca. 1,2 [117]
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	350000	ca. 1,2 [117]
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	996000	ca. 1,2 [117]

Die beiden in Tabelle 4.3 dargestellten Polymere werden im funktionalen Drucken häufig verwendet. Die wichtigsten Anwendungszwecke sind Isolationsschichten für OFETs [118] und gedruckten Sensoren oder Schutzschichten. Gelöstes PMMA wird in der Silizium- wie in der organischen Elektronik häufig als Ätzresist eingesetzt, da es sich mit verschiedensten organischen Lösemitteln rückstandsfrei entfernen lässt [119]. Außerhalb der Elektronik wird PMMA von Evonik Industries als Plexiglas, Polystyrol von BASF in geschäumter Form als Styropor verkauft.

Die Polymere bilden nach der Trocknung eine nahezu farblose Schicht. Je dünner diese Schicht ist, desto schlechter wird deren Sichtbarkeit. Um die gedruckten Felder direkt nach dem Drucken inspizieren zu können und um die Auswertung zu vereinfachen, wurde dem Polymer ein Farbstoff zugesetzt. Dieser muss vollständig löslich sein, darf dabei jedoch nur geringste Auswirkungen auf die Fluideigenschaften haben. Für die Einfärbung von Polymeren eignen sich vor allem Small-Molecule Farbstoffe. Für diese Untersuchung wurde *BASF Lumogen Rot F305* verwendet. Schon geringste Konzentrationen (0,5-1 gew. %) färben die Lösung und die gedruckten Schichten stark ein. Dadurch wird eine optische Messung nach

dem Absorptionsprinzip möglich. Das Lumogen fluoresziert unter der Einstrahlung von Licht bestimmter Wellenlängen. Die Fluoreszenz verhält sich jedoch proportional zur Menge an Lumogen in der Schicht, daher wird von einer Beeinflussung der optischen Messung nicht ausgegangen.

Tabelle 4.4 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Formulierungen und deren Fluideigenschaften. Die Werte für die Viskosität und Oberflächenspannung wurden nach den im Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Wert für die Viskosität ist gerundet und entspricht der Viskosität bei 23°C bei höheren Scherraten (100-1000 1/s), da in diesem Bereich ein nahezu newtonsches Fluidverhalten zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.6). Die Viskositätskurven aller verwendeter Fluide und die Daten der Messvorschrift befinden sich im Anhang.

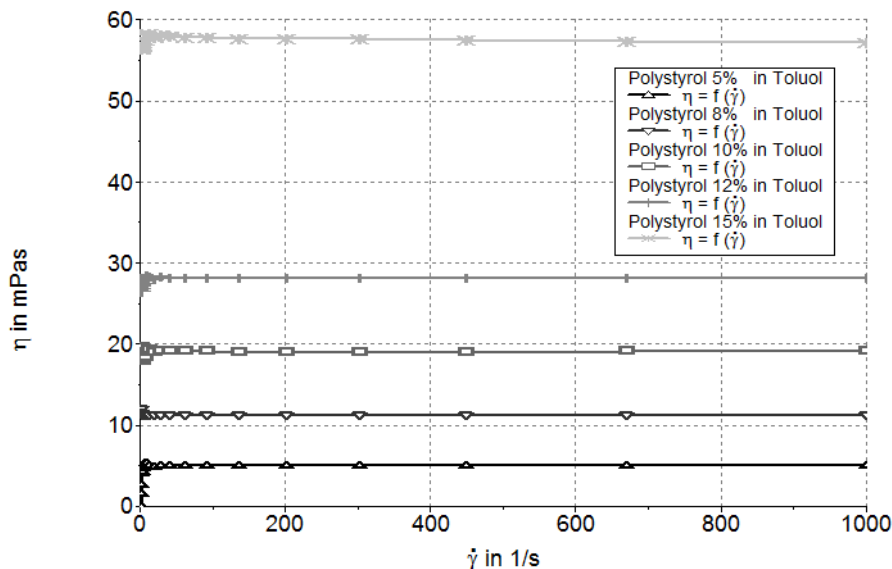


Abbildung 4.6: Viskositätskurven der unterschiedlichen Polystyrollösungen.

Die Oberflächenspannungswerte wurden bei Raumtemperatur mittels pendant-drop Verfahren gemessen. Für diese Methode wird der Dichtewert der Fluide benötigt. Dieser kann aus den einzelnen Dichten der Materialien (Lösemittel und Polymer) berechnet werden. Diese Methode wurde anhand eines Fluids (PS 8% in Toluol) überprüft. Die Dichtemessung von zwei Fluiden mit einem Pyknometer (5 ml) ergab eine Abweichungen von unter 1,5% zum berechneten Wert. Daher wurde im weiteren mit den berechneten Werten gearbeitet. Um Schwankungen im Messverfahren auszugleichen, wurde der Mittelwert aus drei Messungen verwendet. Für die Oberflächenspannungswerte wurde eine Präzision der Messwerte von < 3% festgestellt.

Als Substrat wurden Hostaphan GN4600 Folien mit 175 μm Dicke verwendet. Es handelt sich dabei um eine PET-Folie, die einseitig beschichtet ist (Datenblatt im Anhang). Diese Beschichtung ermöglicht eine bessere Haftung der Fluide und bietet eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit. Die Messung der Oberflächenspannung ergab einen Wert von $\sigma_D = 46,7 \text{ mN/m}$ und $\sigma_P = 3,4 \text{ mN/m}$, berechnet nach dem OWRK-Modell (Siehe Kapitel 3.1.5).

Für die Versuche wurden nur geringe Fluidmengen formuliert, meist ca. 10 g. Dabei ist eine Dosierung von geringen Mengen an Farbstoff (0,05 g) notwendig. Es kann daher bei der Herstellung zu Abweichungen in der Feststoffkonzentration des Farbstoffs der einzelnen Formulierungen kommen.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen hergestellten Polymerlösungen.

Polymer und molare Masse	Löse- mittel	Konzentra- tion Polymer (auf gesamte Lösung) [gew. %]	Konzentra- tion Farbstoff (auf gesamte Lösung) [gew. %]	Viskosität 100-1000 1/s bei 23°C [mPas]	Oberflächen- spannung [mN/m]	Dichte [g/cm³]
PS 197000	Toluol	5	0,5	5	28,2	0,88
PS 197000	Toluol	8	0,5	11	29,2	0,88
PS 197000	Toluol	10	0,5	19	29,1	0,89
PS 197000	Toluol	12	0,5	28	29	0,89
PS 197000	Toluol	15	0,5	58	29,5	0,9
PMMA 120000	Anisol	15	1	30	36,4	1,03
PMMA 120000	Anisol	17	1	60	35	1,03
PMMA 120000	Anisol	20	1	100	37	1,03
PMMA 350000	Anisol	7	1	30	35,8	1,01
PMMA 350000	Anisol	9	1	60	35,6	1,02
PMMA 350000	Anisol	11	1	100	36,2	1,02
PMMA 996000	Anisol	6	1	30	36	1,01
PMMA 996000	Anisol	8	1	60	36,4	1,02
PMMA 996000	Anisol	9	1	100	36,9	1,02

4.5 Versuchsdurchführung

Durch diverse Vorversuche entwickelte sich ein Ablauf der Versuche am RK Printing Proofer, der daraufhin immer möglichst identisch durchgeführt wurde, um Fehlerquellen zu minimieren. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde der RK Printing Proofer eingerichtet. Zur Einstellung der Höhe des Presseurs über der Tiefdruckplatte wurde die Breite des Druckstreifens mit dem Nip-Messgerät *Diginip* eingestellt. Dies ermöglicht eine exaktere Einstellung, als dies über die Mikrometerschrauben möglich ist, denn eine Veränderung des Presseurwerkstoffs kann damit kompensiert werden. Die Druckstreifenbreite betrug auf beiden Seiten 4,5 mm. Die Rakeleinstellung erfolgte über die Mikrometerschrauben. Nach dem ersten Kontakt mit der Druckform wurde die Rakel noch 0,5 mm angestellt. Der Rakelwinkel wurde konstant bei 72° gehalten. Die Druckgeschwindigkeit lag bei ca. 0,8 m/s. Eine Übersicht der verwendeten Maschinenparameter ist in der Tabelle 4.5 dargestellt. Diese Parameter wurden in der gesamten Versuchsreihe nicht verändert.

Tabelle 4.5: Verwendete Maschinenparameter bei den Druckversuchen mit dem RK Printing Proofer.

Maschine	Druck- geschwindigkeit	Anstellung Presseur	Anstellung Rakel	Rakel- winkel
RK Printing Proofer	0,8 m/s	4,5 mm Spaltbreite	0,5 mm	72°

Da bei der durchgeführten Versuchsreihe keine Devices hergestellt wurden, konnte auf eine gründliche Reinigung des Substrats verzichtet werden und die Substrate wurden vor dem bedrucken nur mit Isopropanol abgewischt. Die Oberflächenspannung der verwendeten Foliensubstrate ermöglichte eine gute Benetzbarkeit mit diversen lösemittelhaltigen Fluiden, deshalb wurde auf eine weitere Vorbehandlung verzichtet. Die Dosierung des Druckfluids erfolgt über eine Pipette direkt auf die Tiefdruckplatte. Die genaue Fluidmenge ist bei dem RK Printing Proofer nicht entscheidend, da überschüssiges Fluid durch die Rakel entfernt wird. Nach dem Befestigen des Substrats wurde der Druckvorgang durchgeführt. Sofort nach dem Drucken wurde das bedruckte Substrat entfernt und mit der Maschinenreinigung begonnen. Dies ist einer der wichtigsten Schritte bei der Versuchsdurchführung, denn nur mit einer genauestens gereinigten Maschine lassen sich verlässliche Versuche durchführen. Nach jedem Ausdruck müssen die Rakel und die Druckplatte gereinigt werden, um zu vermeiden, dass Reste des getrockneten Fluids das Druckergebnis beeinträchtigen. Die Reinigung erfolgt mit einem fusselfreien Tuch und dem im Fluid verwendeten Lösemittel, um weitere Kontamination zu vermeiden. Nach maximal zehn Druckvorgängen (je nach Druckfluid auch

nach jedem) sollte die Tiefdruckplatte zusätzlich mit einer Kupferbürste und Lösemittel von Fluidresten in der Gravur befreit werden. Für lösliche Materialien kann mit dieser Prozedur eine saubere Tiefdruckplatte gewährleistet werden. Für Dispersionen oder Suspensionen aus nicht-löslichen Partikeln sind weitere Schritte (z. B. Ultraschallbehandlung) erforderlich. Die Druckproben wurden keiner speziellen Trocknungsprozedur unterzogen, sondern direkt an der Umgebungsluft getrocknet. Die Druckversuche wurden an unterschiedlichen Tagen in einem auf 23°C klimatisierten Versuchsraum durchgeführt. Direkt nach dem Drucken wurden die Proben in Kunststoffboxen gelagert, da die Auswertung nicht sofort erfolgen konnte. Dies war notwendig, damit sich möglichst wenig Staub und Verunreinigungen anlagern. Bei einer Lagerung in einem Stapel kann es durch Reiben der Folien aneinander leicht zu Kratzern kommen, die die Auswertung beeinflussen können. Anschließend wurden die einzelnen bedruckten Substrate eingescannt und ausgewertet.

Einen Überblick über das gesamte Versuchsprogramm ist in der Abbildung 4.7 dargestellt.

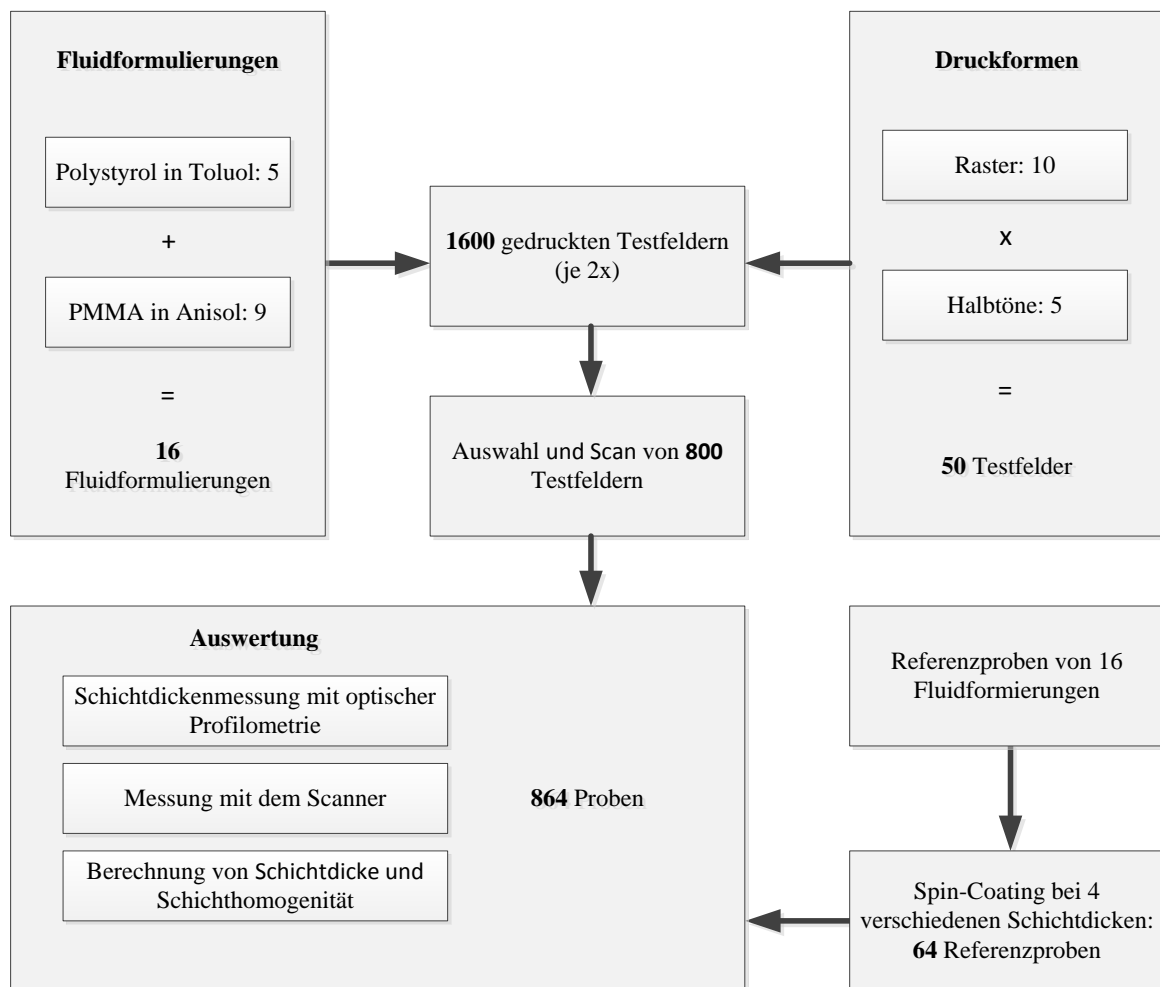


Abbildung 4.7: Versuchsprogramm der durchgeführten Untersuchung. Aus der Variation der Parameter Fluidviskosität, Raster und Halbton entstanden 800 herzustellende Testfelder. Beim Herstellen der Proben wurde jede Parameterkombination doppelt gedruckt, aufgrund der Menge an Proben konnte jedoch nur je eine Probe ausgewertet werden. Zur Auswertung der Proben wurde jede Probe eingescannt und die Schichthomogenität und –dicke berechnet. Messungen mit einem optischen Profilometer wurden als Vergleich durchgeführt. Für die Berechnung der Schichtdicken wurden zusätzlich im Spin-Coating Verfahren 64 Referenzproben hergestellt und vermessen.

Das Versuchsprogramm ergab sich aus den variierten Parametern. Durch eine Variation der Fluidviskosität bei beiden unterschiedlichen Polymeren entstanden 16 verschiedene Fluidformulierungen (siehe Tabelle 4.4) die auf den 50 verschiedenen Testfeldern (siehe Tabelle 4.1) verdruckt wurden. Um ein späteres Nachdrucken aufgrund von Fehlversuchen zu vermeiden, wurden zwei Ausdrücke pro Parameterkombination hergestellt. So wurden 1600 Testfelder auf 160 Substraten gedruckt. Für die Auswertung wurde je ein Testfeld ausgewählt. Die Auswertung an sich bestand aus dem Scannen der 800 Testfelder und einer Schichtdickenmessung mit einem optischen Profilometer als Vergleich. Nach dem Beschneiden der gescannten Testfelder wurden die Berechnungen zur Bestimmung der

Schichthomogenität (siehe Kapitel 5.2) und der Schichtdicke (siehe Kapitel 5.3) durchgeführt. Für die Bestimmung der Schichtdicke mussten noch 4 Referenzproben pro Fluidformulierung im Spin-Coating Verfahren hergestellt und vermessen werden.

Die Ergebnisse der Auswertung dieser Druckversuche (Versuchsergebnisse) werden im Kapitel 6 dargestellt und diskutiert, im nächsten Kapitel folgt eine Beschreibung der verwendeten Auswertungsmethode. Auf eine Darstellung der Druckergebnisse wird aufgrund der großen Anzahl verzichtet. Trotz der Digitalisierung der Proben mit dem Scanner und der Möglichkeit der vergrößerten Anzeige der Testfelder auf dem Bildschirm ist es kaum möglich die entstandenen Inhomogenitäten ohne Veränderung der Bilder in dieser Arbeit darzustellen.

5. Auswertungsmethode

Um den Einfluss von Fluid- und Druckformparameter auf die Schichthomogenität untersuchen zu können, muss eine Messtechnik verwendet werden, die die gedruckten Testfelder mit einer Größe von $14 \times 16 \text{ mm}^2$ mit hoher Geschwindigkeit erfassen kann. Zu diesem Zweck wurde ein handelsüblicher Flachbettscanner zur Digitalisierung der Proben verwendet. Anschließend wurden Algorithmen zur Fehlererkennung und –beseitigung angewendet und die mittlere Homogenität der Schichten in einem Parameter berechnet. Das gewählte Messsystem bietet mit verschiedenen zusätzlichen Berechnungsschritten auch die Möglichkeit, absolute Schichtdicken von gedruckten Filmen zu bestimmen. Am Anfang des Kapitels wird die Anwendung von einem Flachbettscanner für allgemeine messtechnische Zwecke und für die Proben dieser Untersuchung beschrieben. Daraufhin folgen die Beschreibungen der Methoden zur Bestimmung von Schichthomogenität und Schichtdicke. Am Schluss des Kapitels werden die Einflussparameter auf die Messungen mit einem Scanner dargestellt und diskutiert.

5.1 Messung von gedruckten Schichten mit Hilfe eines Flachbettscanners

Ein Flachbettscanner ist ursprünglich für die Digitalisierung von grafischen Vorlagen vorgesehen, wird jedoch in der Forschung auch für messtechnische Zwecke verwendet. Dabei können unterschiedliche Parameter einer Probe untersucht werden. In den meisten Fällen wird der Scanner zur Messung von Farben oder Intensitäten oder zur Fehlererkennung eingesetzt. Als Beispiele für verschiedene Einsätze eines Flachbettscanners in der Wissenschaft sollen folgende Veröffentlichungen über die Messung von Farben im Bereich der Botanik [120], für medizinische Messtechnik (Röntgendosimetrie) [121] oder für die Messung der Reflektivität von Solarzellen [122] dienen. Im Bereich der Drucktechnik wird der Scanner unter anderem zur Analyse von Fehlerstrukturen [123] oder als Farbmessgerät [124] eingesetzt.

In dieser Arbeit wurde der kommerziell erhältliche Flachbettscanner Epson Perfection V750 Pro (technische Spezifikationen im Anhang) verwendet. Dieser bietet die Möglichkeit, im Durchlichtmodus zu scannen, dabei fahren Sensor und Beleuchtung auf gegenüberliegenden Seiten das Substrat ab (siehe Abbildung 5.1). Dieser Messmodus ist für die Digitalisierung von Dias und Filmen vorgesehen. Für diesen Zweck werden diverse Filmhalter angeboten. Da diese für die gedruckten Proben nicht geeignet waren, wurden die bedruckten Folien direkt

auf die Glasplatte des Scanners gelegt und vermessen. Hierbei kann es zu Problemen mit Interferenzstreifen kommen, dieser Effekt wird im Kapitel 5.4.4 genauer diskutiert.

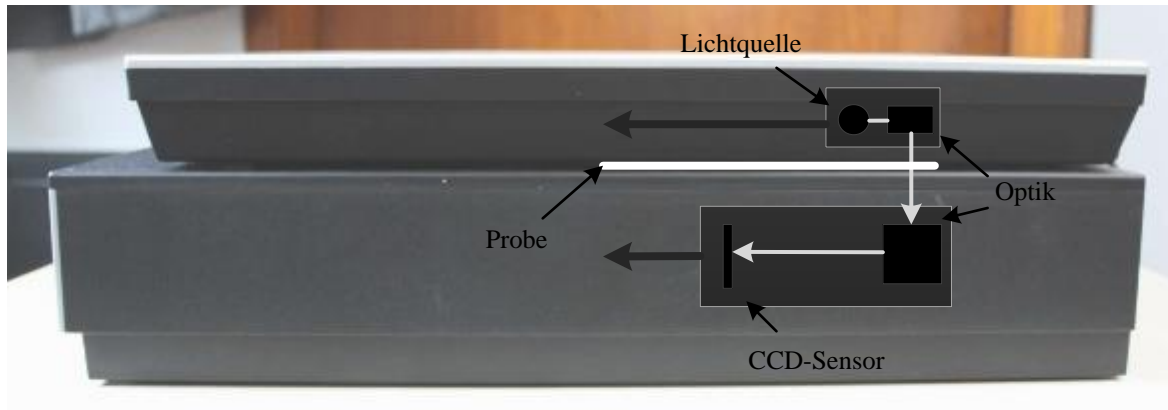


Abbildung 5.1: Beispielhafter Aufbau eines Scanners mit Durchlichteinheit. Das Licht wird durch die Probe gestrahlt und vom Sensor detektiert. Die Beleuchtungs- und Detektionseinheit fahren zur Vermessung die Probe auf gegenüberliegenden Seiten ab.

Um die Weiterverarbeitung der Bilder zu vereinfachen, wurde im Graustufen-Modus mit 16-bit Farbtiefe gemessen. Da der Farbscanner über einen RGB-Sensor verfügt, wird direkt bei der Messung aus den drei Farbkanälen ein Graustufenwert generiert. Obwohl viele Scanner bei der Bildung des Graustufenwertes die einzelnen RGB-Werte nicht gleich gewichten, wird davon ausgegangen, dass bei der Messung von Proben mit gleicher Farbe dadurch kaum Fehler entstehen. Der Sensor des Scanners wandelt die transmittierte Lichtintensität in diskrete Einheiten (Pixel) und digitale Signale [125]. Abhängig von der Auflösung wird so eine Pixelmatrix erzeugt, in der die gemessenen Graustufenwerte, die zwischen 0 (dunkelster Wert) und 2^{16} (65536: hellster Wert) liegen, gespeichert werden. Diese Graustufenwerte entsprechen der relativen, vom Sensor detektierten Lichtintensität, die von der Beleuchtung durch die Probe transmittiert wurde.

Die maximale Auflösung des Scanners beträgt 6400 dpi, dies entspricht einer Größe von $4\text{ }\mu\text{m}$ pro Pixel in der Aufnahme. Für die Versuche reicht diese Auflösung zur Darstellung der zu untersuchenden Inhomogenitäten (laterale Größe $> 100\text{ }\mu\text{m}$) aus. Das Scannen eines gesamten Druckbogens ist mit dieser Auflösung wegen der großen Datenmenge nicht möglich, da die Bilder im Format .tif ohne Kompression gespeichert wurden. Daher wurden die Testfelder einzeln oder linienweise (wie in Abbildung 4.5) gescannt. Nach dem Einscannen der Proben wurde der Rand der zu charakterisierenden Felder abgeschnitten (siehe Abbildung 5.3). Je nach Druckform und verdrucktem Material bilden sich an den Rändern von Feldern oft Überhöhungen, oder ein für den Tiefdruck typisches Sägezahnmuster ist erkennbar (siehe

Abbildung 5.2). Da dies die Auswertung der mittleren Homogenität beeinflusst, wurde nur die gedruckte Fläche innerhalb der Randeffekte für diese Auswertung verwendet. Die Ausschnitte hatten eine Größe von ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$, um zusätzlich eventuell auftretende größere Druckfehler an den Rändern der Felder auszuschließen.

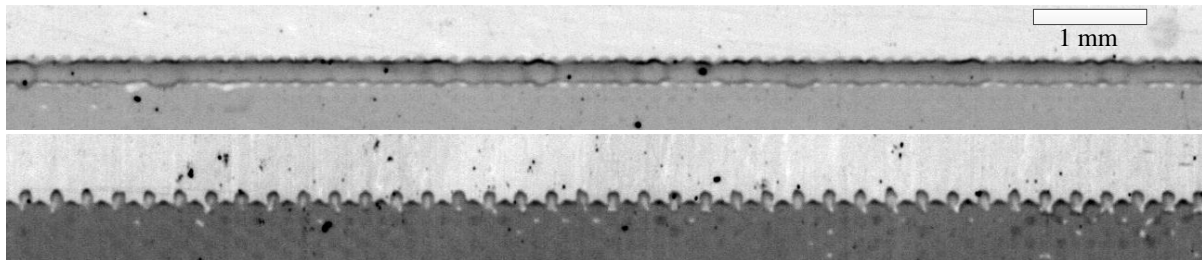


Abbildung 5.2: Im Tiefdruck auftretende Randeffekte: Randüberhöhung (oben) und Sägezahnmuster (unten). Der Kontrast der Grafiken ist zur besseren Sichtbarkeit verstärkt.

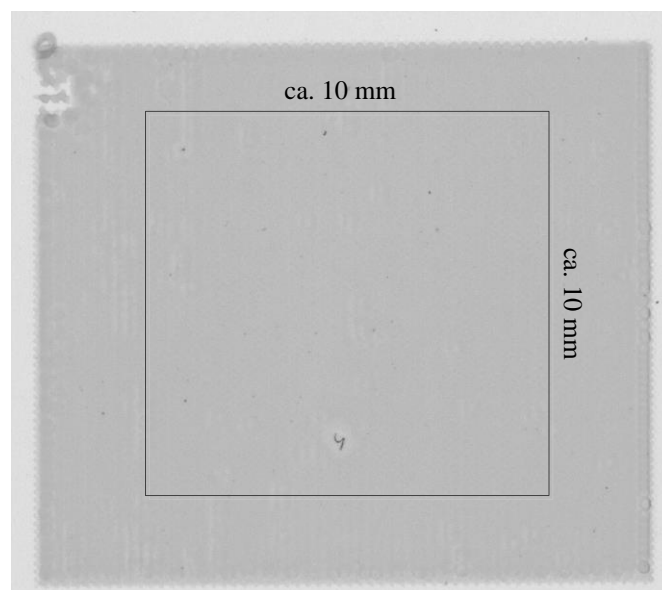


Abbildung 5.3: Abbildung des Zuschnitts der gedruckten Testfelder. Zur Vernachlässigung der Randeffekte wurde für die Auswertung nur ein Bereich von ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$ verwendet. Die genaue Größe und Position des Ausschnitts variierte leicht zwischen den Bildern.

5.2 Bestimmung der Schichthomogenität

Zur Beurteilung der Schichthomogenität einer gedruckten Probe können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Die Schichthomogenität ist in die dieser Arbeit als Welligkeit einer Schicht, also die Abweichung der Schichtdicke von deren Mittelwert definiert. In

diesem Fall wird nur die makroskopische Welligkeit (im Bereich von mindestens mehreren Mikrometern) betrachtet. Die Mikrorauigkeit der Schicht im Nanometerbereich wird nicht betrachtet. Um die Homogenität detektieren zu können, gibt es unterschiedliche Verfahren. Die einfachste Möglichkeit ist die Abmusterung der gedruckten Proben durch Versuchspersonen. Diese Methode birgt einige Probleme und ist für quantitative Aussagen bei diesem Anwendungsfall nicht zu empfehlen. Bei einer Abmusterung spielt immer die subjektive Wahrnehmung des Menschen eine Rolle. Zusätzlich sind Referenzen und spezielle Umgebungsbedingungen notwendig. In der Farbforschung gehören Abmusterungen allerdings zu den wichtigsten Auswertungsmethoden [125]. In modernen Druckmaschinen werden Kameras als Druckinspektionssysteme eingesetzt [126]. Diese Systeme vergleichen das gedruckte Bild mit einer Referenz, um Druckfehler und Farbabweichungen zu erkennen und durch Regelsignale abzustellen. Eine direkte Methode zur Messung der Schichthomogenität ist die Oberflächenmesstechnik. Hierbei wird die Schicht optisch oder taktil abgetastet und die Höhenunterschiede dargestellt. Diese Messverfahren sind meist sehr genau, jedoch für große Flächen mit makroskopischen Inhomogenitäten nicht geeignet (siehe Kapitel 3.2). Vor allem für eine große Anzahl von Druckproben ist ein Verfahren notwendig, dass möglichst schnell ist, dabei aber eine ausreichende Auflösung bietet um die laterale Größe der Schichtdickenschwankungen detektieren zu können. Ein Flachbettscanner als Messgerät bietet diese Vorteile.

5.2.1 Absorptionsmessung zur Bestimmung der Schichthomogenität

Viele dünne Filme aus funktionalem Material sind, genauso wie die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, semitransparent. Dies bedeutet, dass die Schichten Licht durchlassen (Transmission), abschwächen (Absorption) und zurückwerfen (Reflexion). Es wird davon ausgegangen, dass die Reflexion der verwendeten Schichten sich nicht mit der Schichtdicke ändert, so können mit einer Durchlichtmessung die transmittierten und durch die Schicht absorbierten Anteile des einfallenden Lichts bestimmt werden. Das Licht der Beleuchtung wird von der Schicht, je nach Schichtdicke, unterschiedlich stark absorbiert und trifft anschließend auf den Sensor. Die Lichtintensität wird aufgezeichnet, in digitale Signale gewandelt und als Graustufenwerte pixelweise ausgegeben, welche als Maß für die Schichtdicke dienen. Die verwendeten Polymere (PMMA, PS) sind allerdings in den gedruckten Schichtdicken von unter 1 μm nahezu transparent, eine Absorptionsmessung würde zu großen Messfehlern führen. Daher wurde den Polymeren ein Small-Molecule Farbstoff zugesetzt, welcher selbst bei kleinen Konzentrationen eine nennenswerte Absorption bietet. Bei einer homogenen Verteilung des Farbstoffs in der Polymerschicht kann diese so für eine Durchlichtmessung sichtbar gemacht werden.

Mit Hilfe dieser Graustufenwerte kann die Schichthomogenität bestimmt werden. Die Standardabweichung wird als Maß für die Schwankungen der Schichtdicke verwendet. Da sich die Absorption jedoch nichtlinear mit der Schichtdicke verhält, ist eine direkte Verwendung der Graustufenwerte nicht möglich, sondern die Schichtdicke selbst muss verwendet werden. Um die Schichtdickenschwankungen von unterschiedlich dicken Schichten vergleichen zu können wird die Standardabweichung auf die mittlere Schichtdicke normiert. Der so gebildete Variationskoeffizient der Schichtdicke wird als Homogenitätsparameter verwendet, die Berechnungsmethode wird im Folgenden hergeleitet. Vorher wird jedoch eine Korrektur beschrieben, mit der die Graustufenwerte von Fehlstellen auf den gedruckten Proben identifiziert werden können.

5.2.2 Fehlerkorrektur

Eine Schwierigkeit bei der Messung im Durchlichtmodus von semitransparenten Schichten sind Verunreinigungen auf dem Substrat. Vor allem bei Polymerfolien ist es kaum möglich, außerhalb eines Reinraums das Substrat vom Drucken zur Auswertung verschmutzungsfrei zu halten. Die Verunreinigungen sind meist Staubpartikel, die von den elektrostatisch aufgeladenen Folien angezogen werden. Da diese kaum lichtdurchlässig sind, werden sie bei der Durchlichtmessung als dunkle Punkte im Bild sichtbar. Wenn nun von dem gemessenen Graustufenwert auf die Schichthomogenität geschlossen werden soll, erzeugen diese Punkte bei der Mittelung der Schichtdickenunterschiede einen erheblichen Fehler. Daher muss in der Auswertung eine Fehlerkorrektur eingebunden werden. Dies lässt sich mit verschiedenen Softwaretools realisieren. Da jedoch die Korrekturroutinen nicht immer nachvollziehbar arbeiten, wurde eine eigene Methode implementiert. Alle Berechnungen wurden mit der Software Matlab durchgeführt.

Die aufgenommenen Graustufenwerte an den Stellen der Partikel weisen einen geringen Graustufenwert auf. Durch einen Vergleich mit dem mittleren Graustufenwert der Schicht können diese entfernt werden. Für diesen Vergleich müssen zuerst der Graustufen-Mittelwert aller gemessenen Pixel und deren Standardabweichung bestimmt werden. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde zuerst aus der Pixelmatrix ein Vektor \vec{p} gebildet, in den alle n Pixel des Bildes geschrieben werden.

Für die Berechnung des Graustufen-Mittelwerts \bar{p} aller Pixel p_i des Vektors \vec{p} gilt:

$$\bar{p} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i$$

Gleichung 5.1

Die Standardabweichung s_p berechnet sich folgendermaßen:

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (p_i - \bar{p})^2} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Für die weitere Berechnung werden die einzelnen Graustufenwerte p_i mit einem Schwellenwert, bestehend aus der Differenz aus dem Graustufen-Mittelwert \bar{p} und der Standardabweichung s_p , verglichen. Um die Empfindlichkeit der Korrektur (den Abstand zwischen dem Mittelwert und den Fehlstellen) zu verändern, wird die Standardabweichung s_p mit der Konstante C multipliziert. Die verbleibenden Graustufenwerte g_i , werden für die weiteren Berechnungen verwendet:

$$g_i = \{p_i \mid p_i > (\bar{p} - s_p * C)\} \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Durch dieses Vorgehen geht die Ortsinformation der einzelnen Pixel verloren, da keine Rücktransformation in die ursprüngliche Pixelmatrix mehr möglich ist. Zur Berechnung der durchschnittlichen Schichthomogenität ist dies jedoch nicht von Bedeutung.

Die Verwendung der Standardabweichung zur Fehlerkorrektur ermöglicht die Anpassung an das Helligkeitsniveau von unterschiedlichen Proben. Um sicher zu gehen, dass die Korrektur erfolgreich war, wird ein Testbild generiert, in dem die korrigierten Stellen hervorgehoben sind. Hierfür werden die Einträge p_i unter dem Schwellenwert nicht entfernt, sondern deren Graustufenwert um die 10-fache Standardabweichung erhöht, um diese sichtbar zu machen.

$$e_i = \begin{cases} p_i + \sigma_p * 10 & \text{wenn } p_i < (\bar{p} - s_p * C) \\ p_i & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{Gleichung 5.4}$$

Aus den geänderten Graustufenwerten e_i wird der Testvektor \vec{e} gebildet, und die Partikel sind, nach der Rücktransformation des Testvektors \vec{e} in eine Matrix, als helle Stellen im Bild (siehe Abbildung 5.4) sichtbar. Falls zusätzlich Inhomogenitäten markiert oder Fehler ausgelassen wurden, kann über die Korrektur der Konstante eine Feinabstimmung vorgenommen und der Schwellenwert angepasst werden. Die Werte der Konstante C liegen im Bereich von 2-10. Zusätzlich zu den Staubpartikeln können bei Ausdrucken Fehlstellen auftreten, die keine Inhomogenität der Schicht an sich darstellen, sondern aufgrund von schlechter Reinigung oder sonstiger Fehler während des Drucks entstehen. Diese Druckfehler werden dadurch sichtbar, dass kaum Material aufgetragen wird, und absorbieren daher kaum Licht. Dadurch weisen die Pixel an diesen Stellen sehr hohe Graustufenwerte auf und werden bei der

Durchlichtmessung weiß dargestellt. Diese Fehler lassen sich nach derselben Routine wie die dunklen Fehlstellen korrigieren. Abbildung 5.4 zeigt eine erfolgreiche Identifizierung von Staubpartikeln.

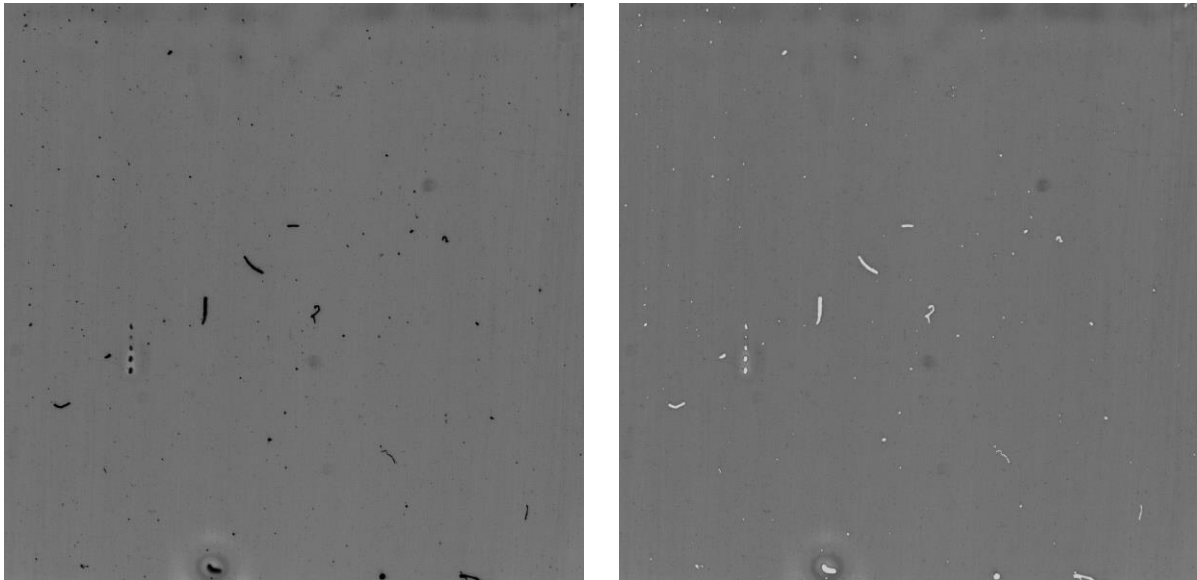


Abbildung 5.4: Identifizierung von Partikeln auf einer gedruckten Schicht. Links: Originalbild mit Partikeln, rechts: Die Partikel sind erfolgreich identifiziert und hier weiß gekennzeichnet. Für die Auswertung werden die identifizierten Pixel nicht berücksichtigt. Der Kontrast der Bilder wurde angepasst.

5.2.3 Berechnung des Variationskoeffizienten der Schichtdicke

Zur Darstellung der Ergebnisse der Schichthomogenität eignet sich der Variationskoeffizient CV (coefficient of variation). Dieser entspricht einer Normierung der Standardabweichung auf den Mittelwert der Schicht und ermöglicht so den Vergleich zwischen Feldern mit unterschiedlichen Graustufen-Mittelwerten, also unterschiedlichen Schichtdicken. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird die Schichthomogenität als Ebenheit der Schicht definiert. Zur Bestimmung der Schichthomogenität wird daher der Variationskoeffizient CV_d der Schichtdicke verwendet. Dieser ist definiert als Standardabweichung der Schichtdicke s_d dividiert durch den Mittelwert der Schichtdicke \bar{d} :

$$CV_d = \frac{s_d}{\bar{d}} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

Bei der Schichtdicke handelt es sich um einen Parameter, der nicht direkt gemessen wird, sondern aus den mit dem Scanner im Durchlichtmodus erfassten Graustufenwerten berechnet

wird. Der Zusammenhang zwischen den Graustufenwerten des Scanners und der Schichtdicke der Probe kann mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz ausgedrückt werden. Nach diesem Absorptionsgesetz schwächt die durchstrahlte Schicht die Intensität des einfallenden Lichts I_0 (maximale Intensität) exponentiell auf die Intensität I ab.

$$I = I_0 * e^{-\alpha * d} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

Diese Abschwächung ist abhängig von der Schichtdicke d und dem Absorptionskoeffizienten α . Das Lambert-Beersche Gesetz ist ein Modell, mit dem das Absorptionsverhalten von Schichten beschrieben werden kann. Allerdings sind Effekte wie z.B. Streuung innerhalb der Schicht nicht berücksichtigt.

Im hier beschriebenen Anwendungsfall werden die im Absorptionsgesetz verwendeten Intensitäten durch die Graustufenwerte g des Scanners ersetzt, und es ergibt sich ein angepasstes Absorptionsgesetz:

$$g = g_0 * e^{-\alpha * d} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

Als Wert für die eingestrahlte Intensität wird der gemessene Graustufenwert der PET-Folie g_0 verwendet. Dieser Wert entspricht der Schichtdicke null, damit wird die Absorption der Folie herausgerechnet. Angenommen wird dabei, dass die Folie gleichmäßig absorbiert und sich so g_0 nicht über die Fläche ändert. Um nun die Schichtdicke berechnen zu können, wird das angepasste Absorptionsgesetz nach der Schichtdicke d umgestellt:

$$d = -\frac{1}{\alpha} * \ln\left(\frac{g}{g_0}\right) \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Die Standardabweichung der Schichtdicke s_d kann nun als Fehler der Schichtdicke d gesehen und nach der Fehlerfortpflanzung von Gauß berechnet werden:

$$s_d = \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial g} * s_g\right)^2} \quad \text{Gleichung 5.9}$$

In dieser Formel entspricht $\partial d / \partial g$ der Ableitung der Funktion der Schichtdicke nach dem Graustufenwert an der Stelle des Graustufen-Mittelwerts \bar{g} und s_g der Standardabweichung der Graustufenwerte g . Bestimmt werden \bar{g} und s_g aus allen, für die Berechnung verwendeten Graustufenwerte g_i mit Hilfe von Gleichung 5.1 und 5.2.

Nach dem Durchführen der Ableitung erhält man für die Standardabweichung der Schichtdicke s_d :

$$s_d = \frac{1}{\alpha * \bar{g}} * s_g \quad \text{Gleichung 5.10}$$

Der Variationskoeffizient CV_d kann nun durch Einsetzen der mittleren Schichtdicke \bar{d} aus Gleichung 5.7 an der Stelle \bar{g} und der Standardabweichung der Schichtdicke s_d in Gleichung 5.5 berechnet werden.

$$CV_d = \frac{s_d}{\bar{d}} \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\alpha}{\alpha * \bar{g} * \ln\left(\frac{\bar{g}}{g_0}\right)} * s_g \quad \text{Gleichung 5.11}$$

Durch Kürzen ergibt sich die Berechnungsformel für den Variationskoeffizienten CV_d der Schichtdicke:

$$CV_d = - \frac{1}{\bar{g} * \ln\left(\frac{\bar{g}}{g_0}\right)} * s_g \quad \text{Gleichung 5.12}$$

Diese Formel ist gültig für alle $\bar{g} < g_0$ und auf Basis des Lambert-Beerschen-Gesetzes erstellt. Es ist zu erkennen, dass der Absorptionskoeffizient α aus der Berechnung fällt und so die Berechnung der Schichthomogenität alleine mit Hilfe der mit dem Scanner erzeugten Graustufenwerte durchgeführt werden kann. Die Berechnung ist also ohne zusätzliche Kalibrierungen oder Kenntnis von Absorptionseigenschaften möglich. Allerdings sind Effekte wie z.B. Streuung innerhalb der Schicht nicht berücksichtigt.

Der Wert dieses Variationskoeffizienten CV_d , berechnet nach Gleichung 5.12, beschreibt die mittlere Schichthomogenität einer gedruckten Probe. Ein kleiner Wert steht für eine sehr homogene Probe, je größer der Wert ist, desto inhomogener ist die Probe. Ein Variationskoeffizient von eins beschreibt eine Probe, bei der die Standardabweichung genau so groß ist, wie die mittlere Schichtdicke. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Variationskoeffizient CV_d als CV-Wert der Schicht bezeichnet.

Mit dem CV-Wert ist es möglich, Proben unterschiedlicher Schichthomogenität und Schichtdicke miteinander zu vergleichen. Dadurch können Versuchsreihen effizient ausgewertet werden, und eine bestimmte Schichthomogenität kann als Zielparameter mit

einem bestimmten CV-Wert definiert werden. Wichtig zu erwähnen ist allerdings, dass der CV-Wert die durchschnittliche Schichthomogenität der Probe wiedergibt. Es kann also weder zwischen verschiedenen Geometrien der Inhomogenitäten unterschieden werden noch eine Aussage über deren Verteilung auf dem Substrat getroffen werden. In die Berechnung für den CV-Wert geht ausschließlich die kumulierte Abweichung der Schichtdicke von der mittleren Schichtdicke ein. So kann auch nicht zwischen vielen geringen Schichtdickenabweichungen und einer großen Abweichung unterschieden werden. Als Qualitätsparameter einer gedruckten Schicht ist der CV-Wert jedoch aussagekräftig, da eine quantitative Beschreibung der Inhomogenitäten oft eine Entscheidung über die Verwendbarkeit der Schicht ermöglicht. Zusätzlich sind Aussagen über den Erfolg von Optimierungen und Parameterstudien möglich. In Abbildung 5.5 ist die Methode zur Bestimmung der mittleren Schichthomogenität, ausgedrückt durch den CV-Wert, gezeigt.

Das vorgestellte Messverfahren und die Fehlerkorrektur wurden bereits in einer Veröffentlichung des Autors dieser Dissertation beschrieben [127]. Die Berechnungsmethodik weicht jedoch dort von der hier vorgestellten ab.

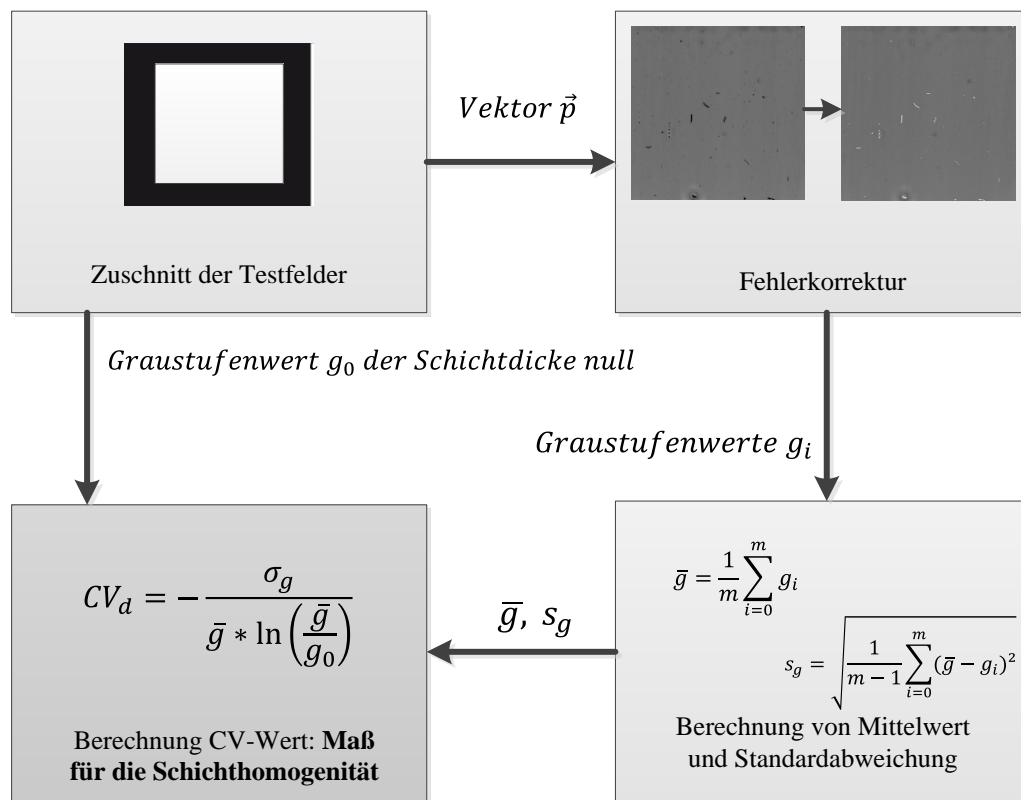


Abbildung 5.5: Methode zur Bestimmung der mittleren Schichthomogenität von semitransparenten Schichten mit Hilfe von einer Absorptionsmessung.

5.3 Bestimmung der Schichtdicke

Zur Bestimmung der Schichthomogenität ist die Verwendung des CV-Wertes ausreichend, da dieser einen Wert liefert, der unabhängig von der mittleren Schichtdicke der Probe verwendet werden kann. Mit einer Transmissionsmessung der Schichten im Scanner kann jedoch auch eine absolute Schichtdicke bestimmt werden. Hierfür ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten α aus dem Lambert-Beerschen-Absorptionsgesetz (Gleichung 5.6) notwendig. Dann kann mit dem in Gleichung 5.8 vorgestellten angepassten Absorptionsgesetz die mittlere Schichtdicke der Proben bestimmt werden.

$$\bar{d} = -\frac{1}{\alpha} * \ln\left(\frac{\bar{g}}{g_0}\right) \quad \text{Gleichung 5.13}$$

Außer dem Absorptionskoeffizienten α wird der Graustufen-Mittelwert \bar{g} und der Graustufenwert g_0 der Schichtdicke null verwendet. Der Absorptionskoeffizient α ist eine Materialkonstante, die vom Spektrum des einfallenden Lichts abhängig ist. Mit Referenzschichten, die möglichst homogen sind, kann der Absorptionskoeffizient α des Gemischs aus Polymer und Farbstoff bestimmt werden. Als erstes wurden hierzu mit dem Spin-Coating Verfahren homogene Schichten erzeugt.

Ähnliche Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke mittels Absorption wurden unter anderem von Johnson [128], Michels et al. [24] oder Lee et al. [129] angewendet.

Der Ablauf der Bestimmung der mittleren Schichtdicke \bar{d} semitransparenter Schichten mit einer Absorptionsmessung ist Abbildung 5.6 in dargestellt.

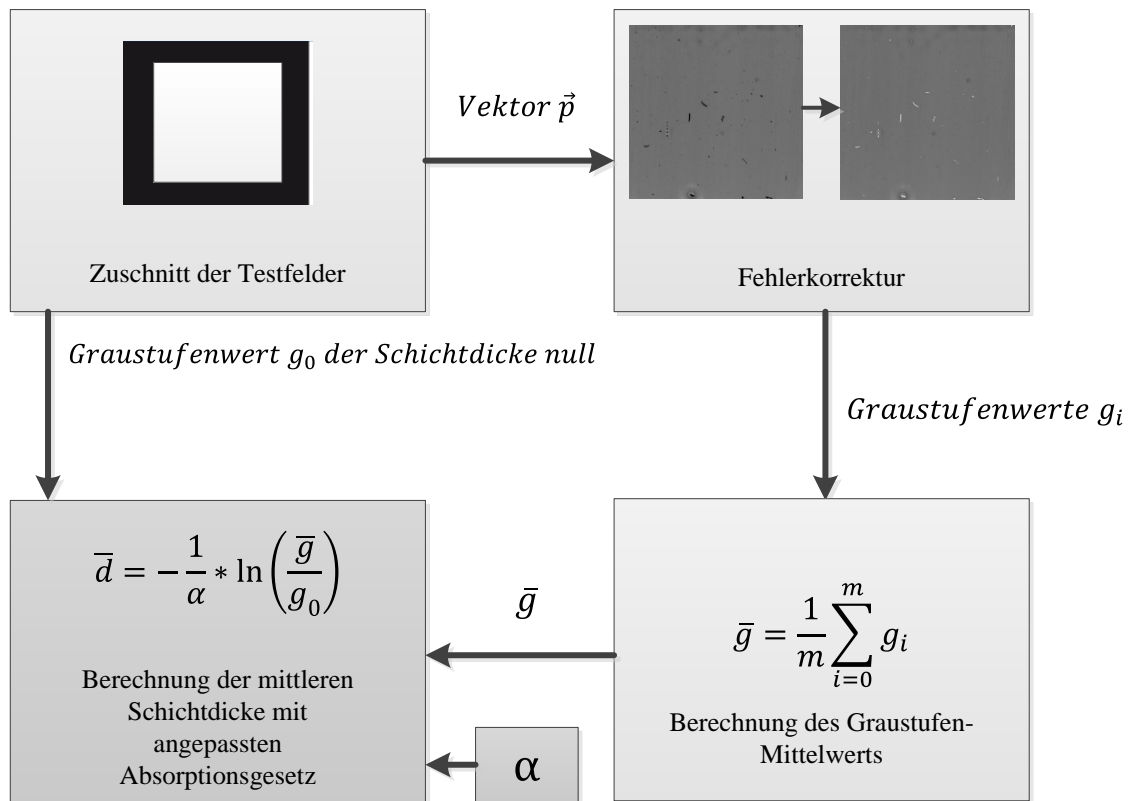


Abbildung 5.6: Methode zur Bestimmung der mittleren Schichtdicke von semitransparenten Schichten mit Hilfe von einer Absorptionsmessung.

Der berechnete Wert \bar{d} entspricht der mittleren Schichtdicke der gedruckten Probe. Mit Kenntnis der einzelnen Schichtdicken d_i jedes Pixels kann auch ein Oberflächenprofil der gedruckten Schicht gebildet werden. Allerdings muss hierfür die Länge des ursprünglichen Vektors \vec{p} erhalten bleiben, da bei der Fehlerkorrektur wie sie im Kapitel 5.2.2 eingeführt wurde, die Ortsinformation der Pixel verloren geht. Mit einer entsprechenden Änderung der Fehlerkorrektur ist dies jedoch möglich.

In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung und Vermessung der Referenzschichten und die Berechnung des Absorptionskoeffizienten α beschrieben.

5.3.1 Herstellung und Vermessung der Referenzschichten

Um den Absorptionskoeffizienten α zu bestimmen, der für die Berechnung der Schichtdicke notwendig ist, müssen Referenzschichten unterschiedlicher Schichtdicke erzeugt und vermessen werden. Die Schichten sollten möglichst homogen sein und einen großen Schichtdickenbereich abdecken. Die Schichten werden mit der vorgestellten Methode im

Scanner vermessen, um deren Graustufen-Mittelwert \bar{g} zu bestimmen. Zusätzlich wird die Schichtdicke der Proben mit einem 3d-Profilometer bestimmt.

Das Spin-Coating (Aufschleudern) ist ein sehr einfaches Verfahren, um dünne Filme aus der Flüssigphase herzustellen. Dabei wird das Fluid auf ein sich drehendes Substrat dosiert und durch Rotation gleichmäßig darauf verteilt. Das Verfahren wird hauptsächlich in der klassischen Elektronikfertigung zum Aufbringen von Ätzresist auf Siliziumwaver eingesetzt [130]. Im Bereich der organischen Elektronik wird es zur Herstellung von Referenzschichten oder zum einfachen Herstellen von Devices in der Materialentwicklung verwendet. Die erzielbare Schichtdicke hängt von der Viskosität und Trocknungsgeschwindigkeit des Fluids und der Drehzahl, mit der das Substrat rotiert, ab. In Abbildung 5.7 sind beispielhaft die Schichtdicken von PMMA 350.000 g/mol mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen bei unterschiedlichen Spindrehzahlen dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die Schichtdicke mit steigender Drehzahl an einen minimalen Schichtdickenwert annähert.

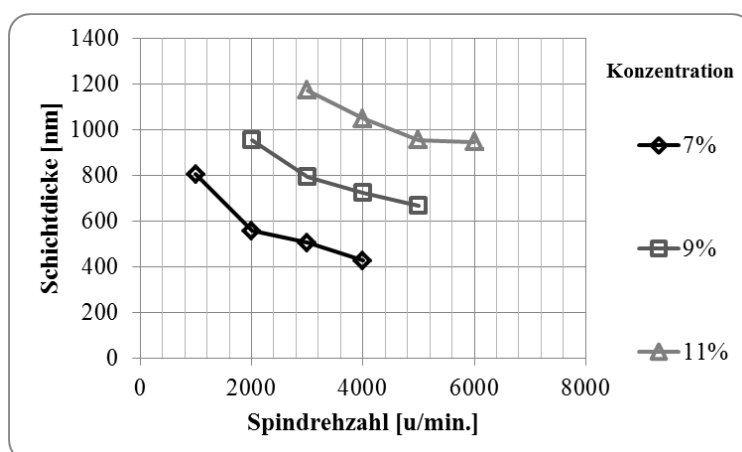


Abbildung 5.7: Spinkurven am Beispiel von PMMA 350.000 g/mol in Anisol. Im Diagramm ist die gemessene Schichtdicke (bestimmt mit dem 3d-Profilometer) über der Drehzahl des Spin-Coaters aufgetragen. Je nach Fluid verändert sich die Schichtdicke ab einer bestimmten Drehzahl nicht weiter.

Direkt nach dem Beschichten wurden die Referenzproben mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Methode im Scanner vermessen. Als Substrat für die Referenzproben wurden mit Isopropanol vorgereinigte Glassubstrate mit abgeklebten Ecken verwendet. Normalerweise liegen die Glassubstrate direkt auf der Glasplatte des Scanners auf, und ein winziger Spalt bildet sich. Da dieser Abstand nicht immer gleich ist, bilden sich bei der Messung Interferenzringe (siehe Kapitel 5.4.4). Durch das Klebeband an den Ecken bildet sich ein definierter Abstand von einigen 100 μm zwischen der Probe und der Glasplatte, was die Interferenz verhindert. Die Referenzschichten werden verwendet, um die Absorption des Polymer/Farbstoff-Gemischs abhängig von der Schichtdicke zu bestimmen. Hierfür ist es

notwendig, die Absorption des Glassubstrats zu kennen, um diese als Schichtdicke null definieren zu können. Zur Bestimmung dieses Graustufenwertes $g_{0,Glas}$ der Schichtdicke null wurde ein unbeschichtetes Glassubstrat mit abgeklebten Ecken gescannt. Nachdem die Referenzproben mit dem Scanner vermessen wurden, wurde die Fehlerkorrektur zum Entfernen von Partikeln im Bild angewendet und die Graustufenwerte g_i der Schichten nach Gleichung 5.3 und deren Graustufen-Mittelwert \bar{g} nach Gleichung 5.1 bestimmt.

Für die Schichtdickenmessung kann das Klebeband von den Ecken entfernt werden, dadurch entsteht eine unbeschichtete Ecke. Mit einem Kratzer eines Skalpells oder einem lösemittelgetränkten Wattestäbchen in einigen Millimetern Entfernung, kann dann eine exakte Messung durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.2.1). Zur Bestimmung der Schichtdicke d wurden die Proben im konfokalen Modus des 3d-Profilometers vermessen. Hierbei konnten zum exakten Leveling der Proben zwei Referenzflächen verwendet werden: die freien Stellen an einer Ecke, die durch das Abkleben erzeugt wurden und der wenige Millimeter entfernte Kratzer. Diese beiden unbeschichteten Stellen dienen als Referenz, um Verkippungen des Tisches am Messgerät auszugleichen und eine exakte Messung der Schichtdicke zu ermöglichen. Gemessen wurde jeweils an zwei verschiedenen Stellen der Kratzer und an zwei unterschiedlichen Ecken, dadurch entstanden vier Werte, aus denen der Mittelwert für die weitere Auswertung verwendet wurde.

5.3.2 Berechnung des Absorptionskoeffizienten

Der Absorptionskoeffizient α kann nun aus der Schichtdicke d (gemessen mit dem 3d-Profilometer) und den Graustufen-Mittelwerten \bar{g} (gemessen mit dem Scanner) bestimmt werden. In Abbildung 5.8 sind die beiden Werte für die unterschiedlichen Referenzproben aufgetragen. Dieses Diagramm zeigt die Messung der schichtdickenabhängigen Absorption, gemessen mit dem Scanner und ausgedrückt durch die Graustufen-Mittelwerte \bar{g} der Referenzproben. Nach dem angepassten Absorptionsgesetz (Gleichung 5.7) müsste sich ein exponentieller Zusammenhang nachweisen lassen. Mit Hilfe einer Regressionsanalyse mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde daher eine exponentielle Approximation der Datenpunkte durchgeführt, woraus sich der Koeffizient α ergibt.

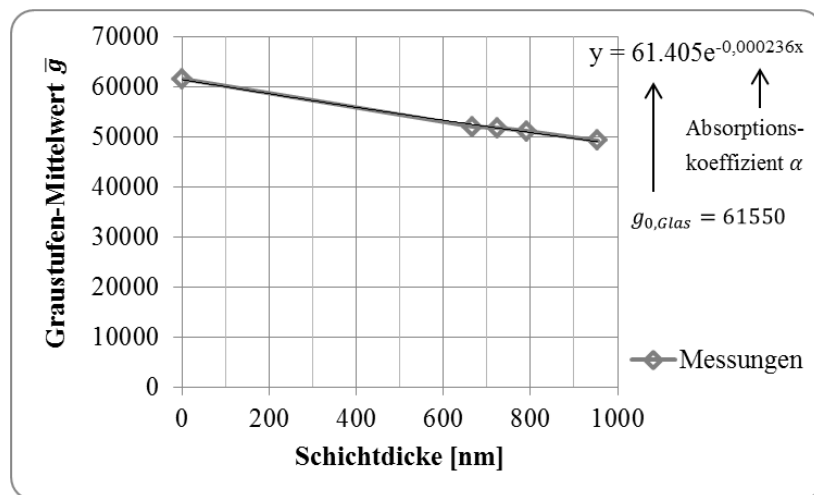


Abbildung 5.8: Schichtdickenabhängige Absorption: Graustufen-Mittelwerte \bar{g} der Referenzproben aufgetragen über der gemessenen Schichtdicke am Beispiel von PMMA 350.000 g/mol, 9%. Die einzelnen Punkte zeigen die gemessenen Werte der einzelnen Proben, die Line stellt deren Approximation dar.

Bei einer perfekten Approximation müsste die berechnete Funktion die Ordinate im Graustufenwert $g_{0,Glas}$ der Schichtdicke null schneiden. Aufgrund von Fehlern bei der Messung der Schichtdicke und dem Graustufen-Mittelwert ist dies jedoch nicht der Fall, bei der Approximation ergibt sich ein leicht abweichender Wert (siehe Gleichung 5.8). Obwohl diese Abweichung meist sehr klein ist (maximal ein Prozent), kann sie doch zu Fehlern in der weiteren Berechnung führen und sollte möglichst klein sein. Dies kann durch exakte Messungen und Proben mit möglichst vielen verschiedenen Schichtdicken erreicht werden.

Die Methode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α für die Messung von Schichtdicken mit Hilfe eines Scanners ist Abbildung 5.9 dargestellt.

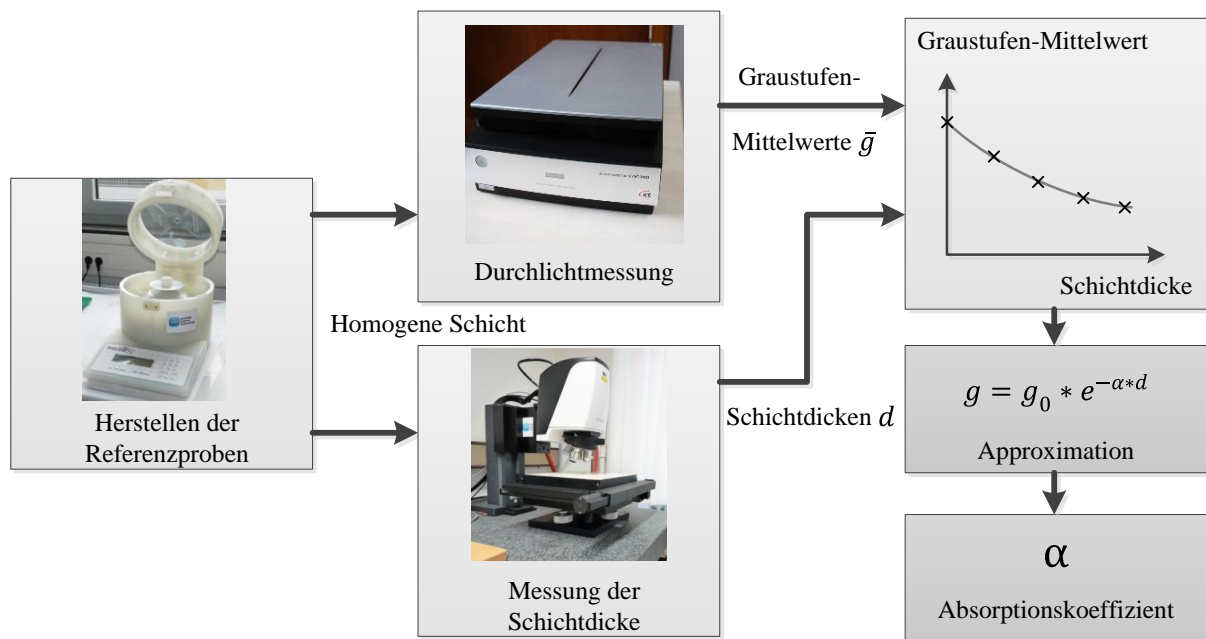


Abbildung 5.9: Die Methode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α für die Messung von Schichtdicken mit Hilfe eines Scanners. (Bildquellen: IDD)

5.4 Einflussparameter auf die Messungen mit einem Scanner

Da der verwendete Scanner nicht für den Anwendungsbereich als Messgerät konzipiert ist, beeinflussen verschiedene Faktoren eine Messung. Optimiert ist das Gerät auf die Digitalisierung von farbigen Bildern auf Papier, der Durchlichtmodus ist für Filme und Dias bestimmt. Verschiedene Algorithmen sollen die Darstellung der Bilder auf Bildschirmen verbessern und deren Qualität optimieren. Für die Verwendung des Scanners als Messgerät ist dies von Nachteil, da die Messwerte dadurch verfälscht werden können. Die Ansteuerung des Scanners erfolgt über die Standard Software Epson Scan, in der es möglich ist, die Farbkorrekturen zu deaktivieren. Welche Bildalgorithmen trotzdem weiter angewendet werden, lässt sich kaum auswerten. Außer den softwarebedingten Fehlerquellen kann auch die Hardware des Scanners das Messergebnis beeinflussen. Es wurden einige Tests durchgeführt, um die Funktionsweise des Scanners genauer zu verstehen, da über die intern durchgeführten Prozesse keine Informationen vorliegen. In der Abbildung 5.10 wurden die wichtigsten Einflussparameter bei einer Scannermessung zusammengestellt, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

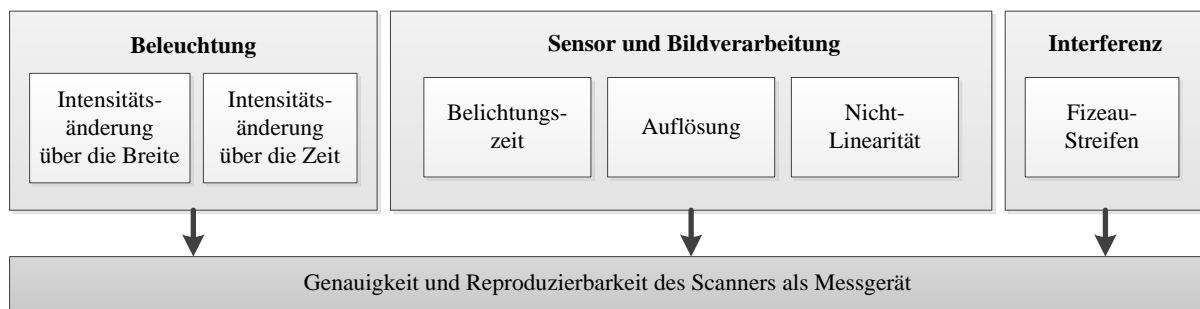


Abbildung 5.10: Einflussparameter auf die Messung mit einem Scanner.

Als wichtigste Einflussparameter auf die Messung mit einem Scanner wurden Beleuchtung, Sensor und Bildverarbeitung und externe Fehlerquellen wie die Interferenz an Grenzschichten identifiziert. Diese Aufstellung stellt keinen Anspruch an Vollständigkeit, sondern soll nur die für diese Untersuchung wichtigen Parameter beschreiben. Die von der Software vorgenommenen Veränderungen des Bildes lassen sich nicht von den Messfehlern der Hardware trennen und wurden bei der Untersuchung gemeinsam mit dem Sensor betrachtet.

5.4.1 Kalibrierung des Sensors auf die Beleuchtung

Für eine Durchlichtmessung ist die eingestrahlte Intensität der Lichtquelle von großer Wichtigkeit, da sie den gemessenen Graustufenwert der Proben definiert. Zum einen ist die Gleichmäßigkeit der Intensität über die Breite der Lichtquelle von Interesse. Bei dem verwendeten Scanner kommt eine weiße Kaltkathoden-Fluoreszenzlampe [131], die mit einer Optik diffus gestreut und auf die Probe umgelenkt wird, zum Einsatz. Der Detektor besteht aus einem 6-Zeilen CCD-Sensor mit einer effektiven Pixelanzahl von 20400 pro Zeile [131]. Vor jedem Scanvorgang wird der Sensor auf die Intensität der Lichtquelle kalibriert. Der erste Zentimeter der Fläche der Glasplatte wird hierfür genutzt. Bevor sich der Sensor und die Beleuchtungseinheit an die zum Scan ausgewählte Stelle bewegt, wird in diesem Bereich die Beleuchtungseinheit direkt über dem Sensor platziert und der Bereich wird abgefahren. Die gemessene Intensität wird nun als maximaler Graustufenwert (im Falle von 16-bit sind es 65536) festgelegt und für die folgende Messung verwendet. Eine Testmessung ohne Probe ergab einen Graustufenwert von 65535, bei vollständiger Abdeckung der Glasplatte ergab sich ein gemittelter Graustufenwert von ca. 700. Der ideale Schwarzwert (Graustufenwert von 0) wird also nicht erreicht, was auf Streulicht oder Rauschen des Sensors zurückzuführen ist. Die Kalibrierung des Sensors auf die Beleuchtung scheint also erfolgreich zu sein.

Ein weiteres Experiment hilft, den Kalibriervorgang genauer zu verstehen. Ein Streifen Papier (starke Absorption) wurde in den Kalibrationsbereich gelegt und verdeckte nur einen kleinen

Teil des Bereichs. Im Folgenden wurde ein Bogen Papier aufgenommen. In dem Bereich, in dem der Streifen platziert wurde, entstand ein weißer Streifen in der Probe (siehe Abbildung 5.11). Dies deutet darauf hin, dass die Pixel des Sensors einzeln (oder lokal begrenzt) kalibriert werden.

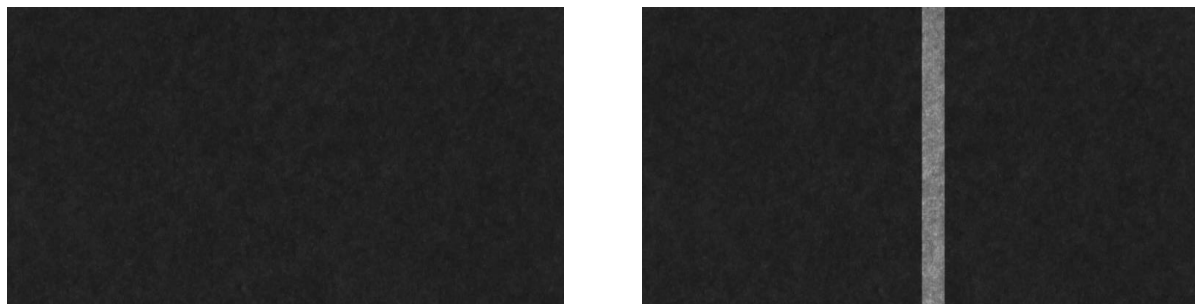


Abbildung 5.11: Test zum Kalibriervorgang des Scanners: Links ist ein stark absorbierendes Papier gescannt worden, rechts wurde im Kalibrationsbereich des Scanners ein Streifen Paper platziert. Es ist zu erkennen, dass im Bereich des eingelegten Papiers ein heller Streifen im Bild entsteht.

Wichtig ist somit, dass der Kalibrierbereich bei einer Messung immer frei bleibt, und möglichst wenig Verschmutzungen aufweist. Die pixelweise Kalibrierung führt auch dazu, dass eventuelle lokale Inhomogenitäten der Beleuchtung ausgeglichen werden. Zusätzlich werden Schwankungen in der Intensität der Beleuchtung, die unter anderem durch Alterung entstehen, ausgeglichen.

5.4.2 Belichtungszeit und Auflösung

Bei einem CCD-Chip hängt der digitale Ausgabewert jedes Pixels von der eingefallenen Lichtmenge ab [125]. Diese Lichtmenge ist durch die Belichtungszeit und die Intensität des einfallenden Lichts bedingt. In der Scansoftware wurde die Korrektur der Belichtungszeit deaktiviert, um gleichbleibende Verhältnisse zu erhalten. Jedoch kann es sein, dass die Belichtungszeit bei Veränderung der Auflösung verändert wird, um dieselben Graustufenwerte zu erzeugen. Der Sensor hat laut Hersteller 6400 dpi Aufnahmeerlösung in der Hauptrichtung (Breite des Scanners). Zu bedenken ist jedoch, dass die tatsächliche Auflösung unterhalb der in der Software angegebenen liegen kann, da das optische System des Scanners nicht hochwertig genug ist, um so genau abbilden zu können. Nach einem Test der Firma ScanDig kommt der Epson V750 Pro nur auf ca. 2300 dpi bei eingestellter voller Auflösung von 6400 dpi [132]. Diese Auflösung ist jedoch noch mehr als ausreichend, um die Inhomogenitäten mit einer lateralen Größe von mehr als 100 μm sichtbar zu machen.

Um festzustellen, ob eine Änderung der Auflösung einen Einfluss auf die gemessenen Graustufenwerte hat, wurde folgender Test durchgeführt: ein Graufilter, der normalerweise in Photokameras zum Einsatz kommt (ND-4, $D=0,6/25\%$), wurde bei verschiedenen Auflösungen im Durchlichtmodus gescannt. Die bei den unterschiedlichen Auflösungen gemessenen Graustufenwerte, gemittelt über eine Fläche von ca. $28 \times 28 \text{ mm}^2$, sind in der Tabelle 5.1 dargestellt. Die Abweichung des Mittelwerts aus zwei Scandurchgängen, bezogen auf den Graustufenwert bei voller eingestellter Auflösung (6400 dpi), wurde berechnet.

Tabelle 5.1: Übersicht über die Auswirkungen von unterschiedlichen Auflösungen auf den Graustufenwert eines gescannten Graufilters (ca. $28 \times 28 \text{ mm}^2$). Die Abweichung des Mittelwerts aus zwei Scandurchgängen, bezogen auf den Graustufenwert bei voller eingestellter Auflösung (6400 dpi), ist dargestellt.

Auflösung [dpi]	200	300	2400	6400
Graustufenwert (1. Scan)	30218	30174	30276	30187
Graustufenwert (2. Scan)	30196	30166	30253	30144
Mittelwert aus beiden Scans	30207	30170	30264	30166
Abweichung (bezogen auf 6400 dpi) [%]	0,1%	0,01%	0,3%	

Zwischen den einzelnen Scandurchgängen wurde der Filter nicht auf der Scanneroberfläche bewegt. Es zeigte sich, dass die Abweichungen der Mittelwerte zwischen den Scans mit verschiedenen Auflösungen gering ist, in derselben Größenordnung wie die Abweichung zwischen zwei Messungen mit gleicher Auflösung. So kann angenommen werden, dass Messungen mit unterschiedlicher Auflösung vergleichbar sind.

5.4.3 Linearität des Messsystems

Bei der Verwendung von optischen Messgeräten muss die Linearität des Systems aus Sensor und Bildverarbeitung überprüft werden. Diese Linearität bedeutet, dass die gemessenen Werte sich innerhalb des Messbereichs linear zur Anregung verhalten. Dies gilt für alle Arten von optischen Sensoren, für Scanner ist dies jedoch von sehr großer Bedeutung, da diese oft innerhalb der Treibersoftware eine nichtlineare Korrektur implementiert haben [133], [134]. Der Grund dieser Korrektur (auch Gammakorrektur genannt) ist eine verbesserte Darstellung der gescannten Vorlagen auf Bildschirmen oder anderen Ausgabemedien. Zusätzlich kann auch der Sensor selbst eine Nichtlinearität der gemessenen Werte zur tatsächlichen Intensität aufweisen. Für die Auswertung von gedruckten Proben bedeutet dies eine ungleiche

Gewichtung von dunklen und hellen Proben, also eine nichtlineare Antwort des Messsystems. Bei dem verwendeten Scanner wird eine Korrektur der Messwerte durchgeführt, obwohl in der Software explizit die Gammakorrektur abgeschaltet wurde. Um diese Korrektur zu messen und rückgängig zu machen, muss eine Referenzprobe mit dem Scanner und einem weiteren Messgerät vermessen werden. In diesem Fall wurden ein *x-rite Color-Checker* und ein *Techkon SpectroDens Premium* Spektralfotometer (technische Daten im Anhang) verwendet. Dabei wurde der Graukeil (fünf unterschiedliche Felder mit Grauwerten) des Color-Checkers vermessen und die vom Scanner erzeugten Graustufenwerte mit den Y-Werten (CIE-XYZ Farbraum) der Messergebnisse des Spektralfotometers verglichen [133]. Dieser Vorgang ist ein in der Bildverarbeitung oft eingesetzter Prozess. Der Y-Wert des Spektralfotometers ist als Helligkeitsbezugswert definiert. Dies ist kein rein physikalischer Parameter, da bei der Erstellung dieses Wertes die Wahrnehmung eines Normalbeobachters eingerechnet wird [135]. Für die Linearisierung eines Messgerätes, welches nicht zur Messung von wahrnehmungsbezogenen Größen (nach dem Normalbeobachter) eingesetzt wird, kann dies zur Verfälschung der Messwerte führen. Der Einfluss der Wahrnehmung spielt jedoch nur dann eine Rolle, wenn sich die Spektren der einzelnen Felder des Graukeils, welcher für die Gammakorrektur verwendet wird, unterscheiden. Diese werden nämlich bei der Berechnung des Y-Wertes mit dem definierten Spektrum des Normalbeobachters multipliziert. Im Fall des verwendeten Color-Checkers ist dies nicht der Fall. Es kann davon ausgegangen werden, dass die einzelnen Felder sehr ähnliche Reflexionsspektren aufweisen und sich nur durch deren Intensität unterscheiden. Dadurch spielt die Wahrnehmung eines Normalbeobachters in der Berechnung keine Rolle.

In Abbildung 5.12 sind die auf den maximalen gemessenen Wert normierten Helligkeitsbezugswerte vom Spektralfotometer und die Graustufenwerte des Scanners dargestellt. Es ist erkennbar, dass ein nichtlineares Verhalten zwischen den Werten der beiden Messgeräte vorliegt. Um den Korrekturfaktor zu bestimmen, wurde eine Approximation der erzeugten Werte nach einem Potenzgesetz durchgeführt. Der Exponent der approximierten Funktion entspricht dem verwendeten Korrekturfaktor γ [134]. Um diese Korrektur umzukehren und das System zu linearisieren, müssen die Messwerte des Scanners mit dem reziproken Korrekturwert $1/\gamma$ potenziert werden. Um den Wert relativ zum Maximalwert des Systems zu setzen, wird die Korrektur an normierten Messwerten durchgeführt. In der Abbildung 5.12 sind die Graustufenwerte der Felder des Color-Checkers aufgenommen mit dem Scanner und bearbeitet mit der Gammakorrektur über den Messwerten des Spektralfotometers aufgetragen. Dabei ist ein lineares Verhalten zu erkennen.

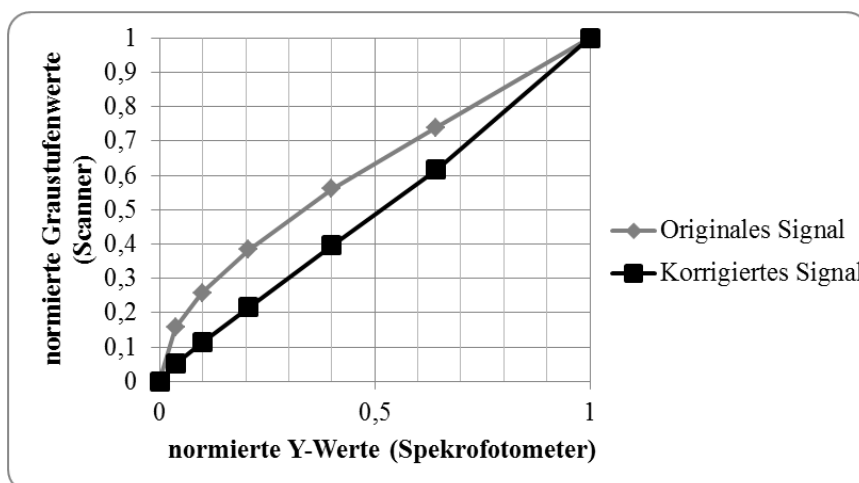


Abbildung 5.12: Ergebnisse der Vermessung des Graukeils eines Color-Checkers um die Linearität der Sensorantwort des Scanners zu überprüfen. Die normierten Graustufenwerte vom Scanner sind aufgetragen über den normierten Helligkeitsbezugswerten (Y-Werte) des Spektralfotometers. Dabei ist die Nichtlinearität zu erkennen. Nach durchgeführter Gammakorrektur stellt sich ein linearer Verlauf ein.

Diese Gammakorrektur wurde direkt an dem Graustufenwert des Scanners durchgeführt. Falls die interne Korrektur im Scannertreiber nach dem Erstellen des Graustufenwertes durchgeführt wird, ist dies möglich. Falls die einzelnen RGB-Werte allerdings unterschiedlich korrigiert werden, müssten die einzelnen Gamma-Werte bestimmt werden. Um dies zu überprüfen wurde die Referenz (Graukeil des Color-Checkers) auch als RGB-Bild eingescannt und die Gammakorrektur einzeln durchgeführt. Die Abweichungen zum gamma-korrigierten Graustufenwert lagen unter 2%. Da der Farbstoff während der Versuchsreihe nicht gewechselt wurde, haben alle Proben den selben Farbton und sprechen die RGB-Sensoren im immer gleichen Verhältnis an. Dadurch bleibt die Vergleichbarkeit, erhalten und die Gammakorrektur kann in dieser Weise angewendet werden.

Der für den Scanner verwendete Korrekturwert $1/\gamma$ betrug 1,68. Jeder Graustufenwert $g_{original}$ wurde vor allen Berechnungen mit diesem Wert korrigiert, wobei die Korrektur an auf den maximal möglichen Graustufenwert ($2^{16} = 65536$) normierten Messwerten durchgeführt wurde:

$$g_i = \left(\frac{g_{original}}{65536} \right)^{1,68} * 65536 \quad \text{Gleichung 5.14}$$

Die resultierenden Graustufenwerte g_i werden für die Berechnungen, die in Kapitel 5.2 und 5.3 beschrieben sind, verwendet.

Die Auswirkungen dieser Gammakorrektur sind bei der Anwendung der Methode zur Bestimmung der Schichthomogenität unterschiedlich. Zum Vergleich der Homogenität von Schichten ähnlicher Schichtdicken sind nur kleine Auswirkungen zu erwarten, da die Schichtdickenschwankungen dabei meist in ähnlichen Größenordnungen liegen. Zum Vergleich der Homogenität von unterschiedlich dicken Schichten können allerdings größere Abweichungen auftreten, da die gemessenen Graustufenwerte der Schichten in verschiedenen Bereichen des Messbereichs des Sensors liegen. Da in dieser Arbeit unterschiedlichste Schichtdicken betrachtet werden ist also eine Anwendung des Gammakorrektur sinnvoll. Bei der Bestimmung der absoluten Schichtdicken der Proben (siehe Kapitel 5.3) sind kaum Änderungen durch die Korrektur zu erwarten, da diese auch auf die Referenzproben angewendet wurde.

5.4.4 Interferenz beim Scannen von Foliensubstraten (Newtonsche Ringe)

Beim Scannen von Foliensubstraten kommt es zu Störungen, die als ringförmige Zonen mit unterschiedlichen Graustufenwerten zu beobachten sind (siehe Abbildung 5.13, links). Dies ist auf Interferenzen zwischen der Folie und dem Glas der Auflagefläche des Scanners zurückzuführen. Die entstehenden dunklen und hellen Streifen oder Ringe, sind die Folge konstruktiver und destruktiver Interferenz der einfallenden Strahlung an der Oberfläche von Substrat und der Glasplatte. Bekannt ist dieses Phänomen unter den Bezeichnungen Fizeau-Streifen oder newtonsche Ringe [136]. In Abbildung 5.13 sind beim Scannen aufgetretene Interferenzringe und eine schematische Darstellung des physikalischen Hintergrunds der Ringe gezeigt.

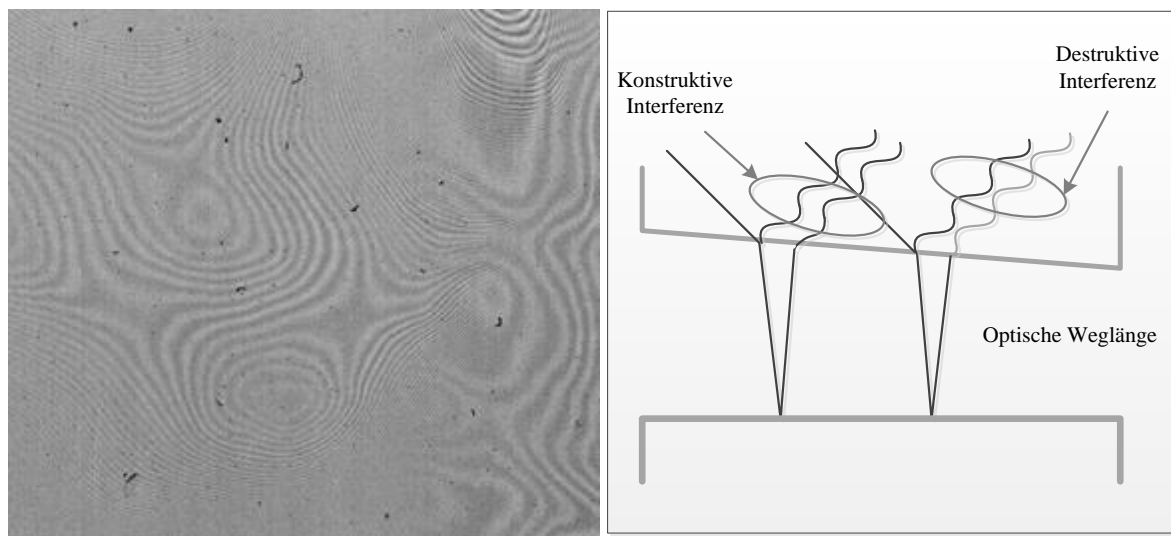


Abbildung 5.13: Links: Kontrastverstärkte Aufnahme von einer unbedruckten Folie mit einem Scanner. Die newtonschen Ringe sind unregelmäßig, was auf einen veränderlichen, sehr kleinen Luftspalt zwischen der Folie und dem Glas zurückzuführen ist. Rechts: Schematische Darstellung des physikalischen Hintergrunds der newtonschen Ringe.

Die einfallenden Lichtstrahlen werden an jeder Grenzfläche, auf die sie treffen, abhängig vom Brechungsindex und Einfallswinkel, reflektiert und transmittiert. Bei zwei Grenzflächen, zwischen denen sich ein kleiner Spalt bildet, können sich die Reflexionen gegenseitig verstärken oder vermindern. Dies ist von der optischen Weglänge abhängig, also von der Dicke des Luftspalts. Im Fall einer Konvexlinse auf einer ebenen Glasplatte entstehen dabei exakt konzentrische Ringe. Für eine Folie mit leicht veränderlicher Dicke und nicht absolut ebener Auflage verändert sich der Luftspalt über die Fläche zufällig und unregelmäßige Fizeau-Streifen entstehen.

Für die Messung der Schichthomogenität ist dies eine signifikante Fehlerquelle, da die Änderung des Graustufenwertes bei Interferenzstreifen in einer ähnlichen Größenordnung wie die zu detektierenden Graustufenunterschiede, hervorgerufen durch Schwankungen der Filmschichtdicke, liegen. Daher sind diese Messfehler für eine reproduzierbare Messung unbedingt zu vermeiden. Das Auftreten der Streifen ist stark von der verwendeten Folie und deren Beanspruchung abhängig. Bei vielen Folien treten die Interferenzstreifen auch aufgrund von internen Reflexionen zwischen den beiden Grenzflächen der Folie auf. Vor allem für mit Metalloxid beschichtete Folien tritt dieser Effekt stark auf. Bei Polymerfolien können die Dicke der Folie und die Oberflächenrauigkeit eine Rolle für die Bildung von Interferenzerscheinungen spielen.

Die Fizeau-Streifen, die durch den Luftspalt zwischen der Folie und dem Glas auf dem Scanner entstehen, kann man durch eine statische Entladung der Folie verringern. Durch den Druckvorgang oder das Abziehen von dielektrischen Oberflächen werden die Folien statisch aufgeladen. Die Aufladung bewirkt, dass sich die Folie an das Glas des Scanners „saugt“ und so den kleinen Luftspalt bildet, der zu der Interferenz führt. Eine Entladung der Folien durch, zum Beispiel ionisierte Luft, trägt zur Verringerung des Effekts bei. Positiv wirkt sich zusätzlich eine hohe Foliendicke aus. Diese trägt zur mechanischen Stabilität der Folie bei und führt dazu, dass die im Druckprozess gekrümmte Folie diese Krümmung beibehält. Durch die leichte Krümmung wird so der Luftspalt zwischen Folie und Glasplatte vergrößert und die Interferenzen werden unterdrückt. Zur Messung von dünnen und glatten Folien empfiehlt sich ein Film- oder Folienhalter, der die Folie strafft und einen definierten Abstand zwischen der Glasplatte des Scanners und der Folie einstellt. Eine andere Möglichkeit um die Interferenz zu verhindern ist die Verwendung eines Fluids um den Spalt zwischen Folie und Glasplatte zu füllen. Der Brechungsindex des Fluids sollte dabei dem des Substrats ähneln. Für die in dieser Arbeit verwendeten Folien wurde dies nicht angewendet und Interferenzstreifen konnten nicht vollständig vermieden werden.

5.4.5 Präzision und Positionsabhängigkeit

Die Präzision ist ein zentraler Parameter bei der Auswertung, denn bei einer Versuchsreihe mit vielen Proben muss das verwendete Messgerät gleichbleibende Werte liefern. Das verwendete Layout (siehe Kapitel 4.3) bedingt, dass sich zehn Testfelder auf jedem Druckbogen befinden. Beim Scannen der Druckbogen befinden sich die Testfelder also immer an unterschiedlichen Orten auf dem Scanner. Auch die Position der Druckbogen auf der Glasplatte des Scanners ist nicht gleichbleibend. Daher muss durch das Scannen von Proben an verschiedenen Positionen auf dem Scanner festgestellt werden, ob vergleichbare Messwerte erzeugt werden können. Diese Tests werden mit homogenen Referenzproben durchgeführt, da in diesem Kapitel nur das Messgerät als Fehlerquelle betrachtet werden soll. Als Test für die Positionsabhängigkeit wurde der vorher verwendete Graufilter an verschiedenen Positionen im Scanbereich aufgenommen. Die Aufnahmen fanden in direkter Folge statt, die mittleren Graustufenwerte der erzeugten Bilder wurden verglichen. Dabei stellte sich eine durchschnittliche Abweichung (relativer Fehler) vom Mittelwert der Messungen von 0,2% ein. Zusätzlich wurde eine Glasplatte (25*25 mm²) acht Mal an derselben Position vermessen. Es wurde wieder der Graustufen-Mittelwert jedes Bildes berechnet, zwischen den einzelnen Messungen ergab sich auch eine durchschnittliche Abweichung von 0,1%. Die in den beiden Tests gemessenen Abweichungen können vernachlässigt werden. So muss in der Auswertung der gedruckten Proben die Position des

Testfelds nicht betrachtet werden, und es kann von einer wiederholgenauen Messung ausgegangen werden. Aufgrund der Kalibrierung der Beleuchtung auf den Sensor vor jedem Scanvorgang kann auch eine Veränderung der Messergebnisse über die Zeit vernachlässigt werden.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass die in der Software vorgegebene Aufwärmzeit des Scanners vergrößert werden sollte, da sonst durch die Veränderung der Intensität der Beleuchtung während des Scannvorgangs Messfehler entstehen können. In Abbildung 5.14 sind die mittleren Graustufenwerte der einzelnen Zeilen (die gleichzeitig gescannt werden) einer Probe über der Scannerlänge aufgetragen. Es wurden sechs Scanvorgänge nacheinander durchgeführt, wobei der Erste direkt nach der von der Software vorgegebenen Aufwärmzeit gestartet wurde.

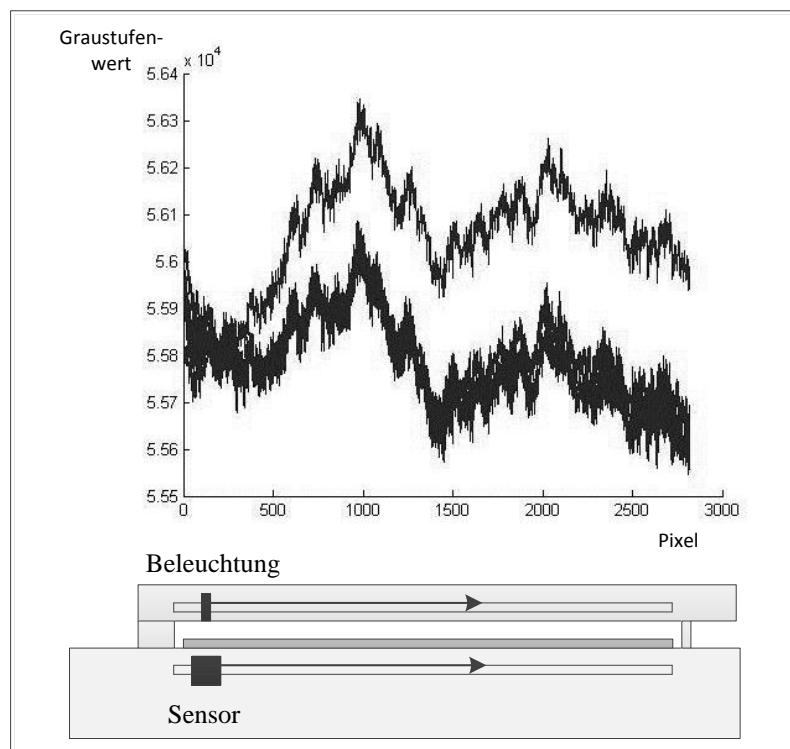


Abbildung 5.14: Mittlere Graustufenwerte der einzelnen Zeilen in einem gescannten Bild aufgetragen über der Scannerlänge. Es sind sechs Scannvorgänge aufgetragen, wobei der erste Scann direkt nach der von der Software vorgegebenen Aufwärmzeit gestartet wurde.

Es ist erkennbar, dass die Messung direkt nach der Aufwärmzeit im selben Punkt wie die anderen Messungen startet, dann stellen sich allerdings höhere Graustufenwerte ein. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Lampe nach der Aufwärmzeit noch nicht ihre vollständige Intensität erreicht hat. Direkt nach der Kalibration liegen die Werte im selben Bereich, wie bei

den anderen Messungen. Im Verlauf des Scanvorgangs (Zeit ca. 2 Minuten) erhöht sich die Intensität der Lampe auf den Maximalwert und die gemessenen Graustufenwerte steigen an. Die zackigen Abweichungen im Graustufenwert in der gemessenen Kurve sind auf die eingescannte Probe zurückzuführen, die das Licht nicht homogen absorbiert.

6. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Diskussion der Druckergebnisse gliedert sich grundsätzlich in zwei Teile: die Auswertung der gedruckten Schichten in Bezug auf die Schichtdicke und in Bezug auf die Schichthomogenität. Alle Proben wurden mit dem Scanner vermessen und die Schichtdicken wurden mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Verfahren bestimmt und mit Messwerten von einem 3d-Profilometer verglichen. Die Bewertung der Schichthomogenität wurde nach dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die in Kapitel 5.4.3 beschriebene Gammakorrektur wurde außerdem auf die einzelnen, vom Scanner erfassten, Graustufenwerte angewendet. Zusätzlich wurden die gescannten Bilder für eine optische Abmusterung verwendet. Auf eine direkte Darstellung der Druckergebnisse wird aufgrund der großen Anzahl an Druckproben verzichtet. Einige Bilder von ausgewählten Testfeldern sind als Beispiele im Anhang dargestellt. Als Fluide wurden in Toluol gelöstes Polystyrol (PS) und in Anisol gelöstes PMMA verwendet (siehe Kapitel 4.4). Die Ausdrücke erfolgten auf einem RK Printing Proofer mit verschiedenen elektromechanisch gravierten Tiefdruckformen. Es wurden 50 verschiedene Testfelder und insgesamt 16 verschiedene Fluidformulierungen verwendet, was eine gesamte Anzahl von 800 Druckproben zur Folge hatte (siehe Abbildung 4.7). Die Raster und Schöpfvolumen der Druckformen wurden dabei über einen sehr großen Bereich variiert. Die Viskosität der Fluide wurde als zusätzlicher Einflussparameter berücksichtigt. Dieser wurde mit 5-100 mPas in einem für das grafische wie auch für das funktionale Drucken relevanten Bereich eingestellt. Durch die Wahl von gängigen Lösemitteln und Viskositäten können diese Fluide als Modellfluide für unterschiedliche Fluide im funktionalen Drucken angesehen werden. Um die Ergebnisse und deren Zusammenhänge darzustellen, werden in diesem Kapitel oft nur ausgewählte und besonders aussagekräftige Teile des gesamten Versuchsraums gezeigt. Für jede der präsentierten Darstellungen wird jedoch der vollständige Satz an Diagrammen mit allen ausgewerteten Proben im Anhang gezeigt. Es muss zusätzlich erwähnt werden, dass für jede Parameterkombination zwei Proben hergestellt wurden, von denen nur eine für die Auswertung herangezogen wurde. Dies ist der großen Anzahl an Parameterkombinationen und somit zu druckenden und auszuwertenden Testfeldern geschuldet.

Im ersten Teil des Kapitels werden die durchgeführten Schichtdickenmessungen an beiden verwendeten Polymeren diskutiert. Zusätzlich wird das Übertragungsverhältnis eingeführt, welches den Anteil des übertragenen Fluids beschreibt. Der zweite Teil bezieht sich auf die Schichthomogenität der gedruckten Polymerschichten. Dabei wird auf die Auswertung der Schichten von PS in Toluol eingegangen. Die Druckergebnisse werden kategorisiert und auf

Basis dieser Daten wird ein qualitatives Druckprozessmodell der betrachteten Einflussparameter auf die Schichthomogenität hergeleitet und diskutiert. Darauffolgend wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse, anhand der Auswertung von PMMA in Anisol und Vergleichsversuchen mit PS in Toluol auf einer anderen Druckmaschine, diskutiert.

6.1 Schichtdicke

Im funktionalen Drucken ist die absolute Schichtdicke ein Parameter, der die Performance von Devices beeinflussen kann, aber auch darüber entscheiden kann, ob ein Device überhaupt funktioniert. Bei einer OLED zum Beispiel ist je nach Schichtaufbau und Material eine bestimmte Schichtdicke der einzelnen Materialien aufzutragen. Zu wenig oder zu viel Schichtdicke führen zu einer verringerten Performance. Zur Kontrolle der Qualität von funktionalen Schichten können die elektrischen Eigenschaften der Schicht getestet, oder aber die Schichtdicke gemessen werden. Meist werden diese Messungen mit 3d-Profilometern durchgeführt, mit dem Nachteil, dass nur Flächen von wenigen Quadratmillimetern untersucht werden können. Für größere Flächen ist das im Kapitel 5.3 beschriebene Verfahren geeignet. Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der Regressionsanalyse zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nach Kapitel 5.3.2 für die einzelnen Fluide gezeigt. Daraufhin werden die Ergebnisse der Schichtdickenmessung an den durchgeführten Versuchsreihen dargestellt und diskutiert. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich das entstehende Übertragungsverhältnis der einzelnen Druckversuche berechnen und darstellen.

6.1.1 Berechnung der Absorptionskoeffizienten

Für die im Kapitel 5.3 beschriebene Messmethode der Schichtdicke muss für jede verwendete Fluidformulierung der Absorptionskoeffizient α bestimmt werden, denn eine Änderung des Verhältnisses von Polymer zu Farbstoff verändert die schichtdickenabhängige Absorption des Materials. Hierfür wurden je vier Referenzproben mit unterschiedlichen Schichtdicken im Spin-Coating aufgetragen (Daten im Anhang) und mit dem Scanner und dem Interferometer vermessen. Nach einer Approximation der Werte konnte der Absorptionskoeffizient α des angepassten Absorptionsgesetzes bestimmt werden, um die mittleren Schichtdicken der gedruckten Proben nach Gleichung 5.13 bestimmen zu können. In der Tabelle 6.1 ist der Absorptionskoeffizient α für jede Fluidformulierung aus PS und PMMA mit dem entsprechenden Bestimmtheitsmaß der Approximation (R^2) dargestellt.

Tabelle 6.1: Koeffizienten und Bestimmtheitsmaß aus den Approximationen der Daten der Referenzproben für die Schichtdickenmessung. Für die Approximation wurde ein Graustufen-Mittelwert für die Schichtdicke null von $g_{0,glas} = 61550$ verwendet. Bei der Messung von 6 Proben wurde dabei ein relativer Fehler von 0,3 % ermittelt.

Formulierung	PS, 5%	PS, 8%	PS, 10%	PS, 12%	PS, 15%
α [1/nm]	0,000435	0,000239	0,000172	0,000172	0,000146
R^2	0,976	0,995	0,953	0,999	0,999
Formulierung	PMMA 120k, 15%	PMMA 120k, 17%	PMMA 120k, 20%	PMMA 350k, 7%	PMMA 350k, 9%
α [1/nm]	0,000157	0,000142	0,000123	0,000355	0,000237
R^2	0,9971	0,993	0,999	0,995	0,9971
Formulierung	PMMA 350k, 11%	PMMA 996k, 6%	PMMA 996k, 8%	PMMA 996k, 9%	
α [1/nm]	0,000208	0,000341	0,000270	0,000247	
R^2	0,999	0,991	0,997	0,9974	

Es ist zu erkennen, dass der Absorptionskoeffizient α mit steigender Polymerkonzentration abnimmt. Da die Konzentration des Farbstoffs auf die gesamte Lösung gleich bleibt, steigt das Verhältnis zwischen Farbstoff und Polymer bei Erhöhung der Polymerkonzentration an. Dies führt dazu, dass in einer Schicht prozentual mehr Farbstoff vorhanden ist und so die Schicht bei gleicher Schichtdicke mehr Licht absorbiert. Dieser Zusammenhang des Absorptionskoeffizienten mit der Konzentration des Farbstoffs wird in der Chemie zur Bestimmung der Konzentration von Lösungen verwendet [137]. In dieser Untersuchung wurden die Absorptionskoeffizienten einzeln bestimmt, da so Fehler bei der Fluidformulierung ausgeglichen werden können.

Das in der Tabelle 6.1 eingetragene Bestimmtheitsmaß R^2 beschreibt die Güte der Approximation. Bei einer Approximation mit einer Bestimmtheit von $R^2 = 1$ lassen sich alle Messwerte durch die Approximation beschreiben, es liegt also ein perfekter Fit vor. Die Werte für R^2 , die in der Tabelle 6.1 dargestellt sind, liegen bei $> 0,97$ und zeigen einen sehr exakten Fit an.

Für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten α wird angenommen, dass die Proben eine absolut homogene Schichtdicke aufweisen. Die Messung der Schichtdicke der

Referenzproben wurde nur am Rand durchgeführt, die Graustufen-Mittlerwerte sind jedoch über eine Fläche in der Mitte der Probe bestimmt worden. Dadurch kommt es zu Fehlern in der Schichtdickenbestimmung der einzelnen Referenzproben, und der Fit kann nicht ideal ausgeführt werden.

Um die Berechnung der Absorptionskoeffizienten zu überprüfen, wurde eine Rückrechnung anhand der Referenzproben, mit denen die Absorptionskoeffizienten bestimmt wurden, durchgeführt. Diese beinhaltete eine Auswertung der eingescannten Referenzproben mit Hilfe der Methode zur Bestimmung der Schichtdicke und einen Vergleich mit den mit dem Profilometer gemessenen Werten. In Abbildung 6.1 ist dieser Vergleich dargestellt. Aufgetragen ist die Abweichung zwischen den mit dem Profilometer gemessenen Werten und den berechneten Werten für die Schichtdicke über der mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicke. Dabei sind die unterschiedlichen Fluidformulierungen einzeln dargestellt.

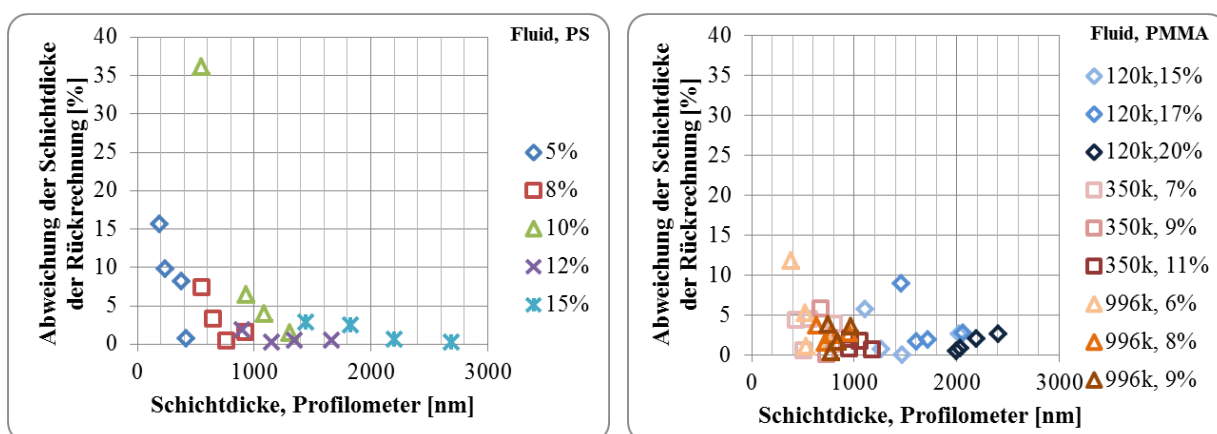


Abbildung 6.1: Abweichung zwischen den mit dem Profilometer gemessenen Werten und den berechneten Werten für die Schichtdicke für Polystyrol in Toluol (links) und PMMA in Anisol (rechts).

Es zeigt sich, dass bei den Proben mit der geringsten Schichtdicke jeder Fluidformulierung die größte Abweichung entsteht. Es lässt sich also feststellen, dass bei geringen Schichtdicken das Verfahren zu größeren Abweichungen neigt. Verbessern ließe sich dies wahrscheinlich durch die Verwendung von Referenzproben mit geringeren Schichtdicken, was die Approximation verbessern würde (siehe Kapitel 5.3.2). Mit dem verwendeten Verfahren zur Erzeugung der Referenzproben (Spin-Coating) ließen sich für die verwendeten Fluidformulierungen jedoch keine dünneren Schichten herstellen, die entsprechenden Spinkurven sind im Anhang gezeigt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die größten Abweichungen bei den Formulierungen entstehen, bei denen die Approximation am schlechtesten (kleines R^2) funktioniert hat. Bei den Fluiden mit den exaktesten Approximationen entstanden die geringsten Abweichungen, und die genauesten Messwerte

sind zu erwarten. Für exakte Messwerte sollte also ein möglichst großes Bestimmtheitsmaß bei der Approximation vorliegen.

Der Graustufenwert g_0 der Schichtdicke null, der für die Berechnung der Schichtdicken und Schichthomogenität benötigt wird, wurde durch 5 Messungen von unbedrucktem PET bestimmt. Dieser Wert von $g_0 = 59700$ wurde für die gesamte Auswertung verwendet. Der relative Fehler lag dabei bei unter 2 % aus 6 Messungen.

6.1.2 Schichtdicken von PS in Toluol und PMMA in Anisol

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der Versuchsreihen von PS in Toluol und PMMA in Anisol vorgestellt. Als Ergebnis wird dabei die mittlere Schichtdicke der gedruckten Schichten dargestellt, wie sie aus den gemessenen Graustufen-Mittelwerten \bar{g} nach Gleichung 5.13 berechnet wird. Als Vergleich werden die Daten von Messungen mit dem Sensofar PL μ Neox im interferometrischen Modus herangezogen (siehe Kapitel 3.2.1.3). Die Messungen wurden über den Rand durchgeführt, es konnten so nur kleine Flächen (ca. $0,9 \times 0,25 \text{ mm}^2$, siehe Abbildung 3.9) untersucht werden. Bei sehr inhomogenen Proben kann es, aufgrund von großen Welligkeiten, zu großen Abweichungen zur mittleren Schichtdicke kommen. Die Schichtdickenwerte, die mit dem Scanner gemessen wurden, sind über eine Fläche von ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$ gemittelt und ohne den Einfluss von Randeffekten ausgewertet worden. Bei einem Vergleich zwischen den einzelnen Werten muss dies berücksichtigt werden.

In Abbildung 6.2 sind die Schichtdickenwerte für drei Formulierungen mit unterschiedlichen Viskositäten aus PS in Toluol aufgetragen. Zusätzlich sind in der Abbildung 6.3 die drei Formulierungen des PMMA 120.000 g/mol (120k) gezeigt, die sich in ihrer Viskosität unterscheiden. Die Diagramme für die anderen Molmassen sind im Anhang dargestellt. Die Schichtdickenwerte sind über dem Schöpfungsvolumen aufgetragen. Zur besseren Übersicht wurde eine lineare Trendlinie durch den Koordinatenursprung für die mit dem Scanner aufgezeichneten Schichtdickenwerte eingezeichnet. Diese gibt ein konstantes Übertragungsverhältnis über den gesamten Bereich von Schöpfungsvolumina an.

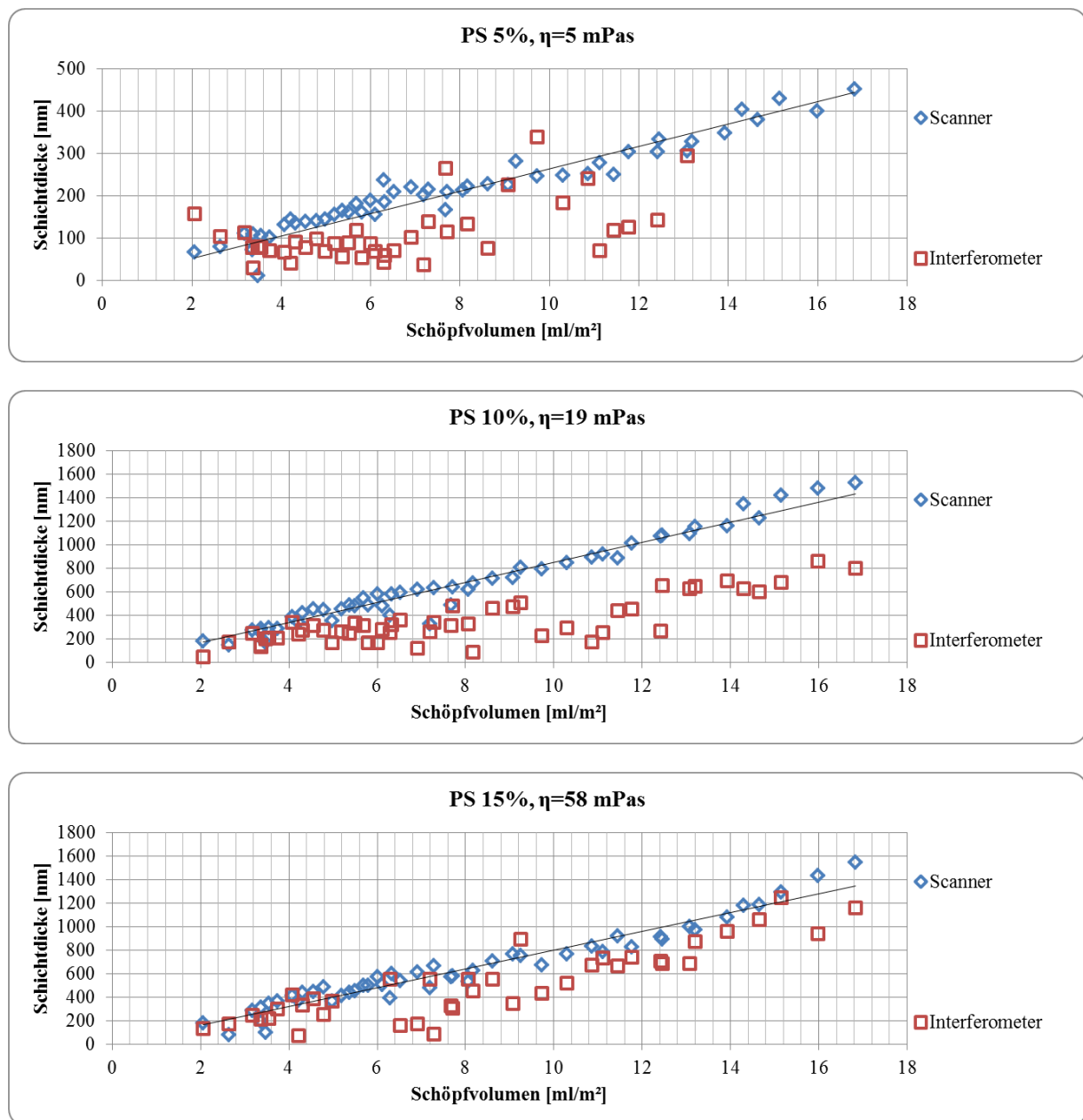


Abbildung 6.2: Die Schichtdicke von mit PS in Toluol hergestellten Schichten, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Es sind die mit dem Interferometer gemessenen Schichtdicken und die aus den Messungen mit dem Scanner berechneten Schichtdickenwerte aufgetragen. Auf Basis der vom Scanner erfassten Schichtdickenwerte ist eine lineare Trendlinie, die ein konstantes Übertragungsverhältnis angibt, eingefügt worden. Beispielhaft sind drei Konzentrationen mit Viskositäten von 5 mPas, 19 mPas und 58 mPas gezeigt. Es sind dabei alle gemessenen Werte der Versuchsreihe eingetragen, zwischen den einzelnen Rastern und Halbtönen wird nicht unterschieden.

Es fällt auf, dass die mit dem Interferometer gemessenen Werte deutlich von den mit dem Scanner erzeugten Werte abweichen. Bei den niedrigen Viskositäten ist dieser Unterschied deutlicher als bei den hohen Viskositäten (siehe Abbildung 6.2). Die mit dem Scanner

ermittelten Werte zeigen eine deutliche lineare Tendenz und liegen bei höheren Schichtdicken als die mit dem Interferometer gemessenen Werte. Diese Abweichung kann durch die inhomogenen Schichten zustande kommen, da für diese keine exakten Messungen mit dem Interferometer möglich sind. Der Grund hierfür ist im kleinen Messfeld des Interferometers zu suchen. Dies zeigt sich vor allem bei der niedrigsten Viskosität, da in diesem Fall im Durchschnitt die inhomogensten Schichten vorliegen.

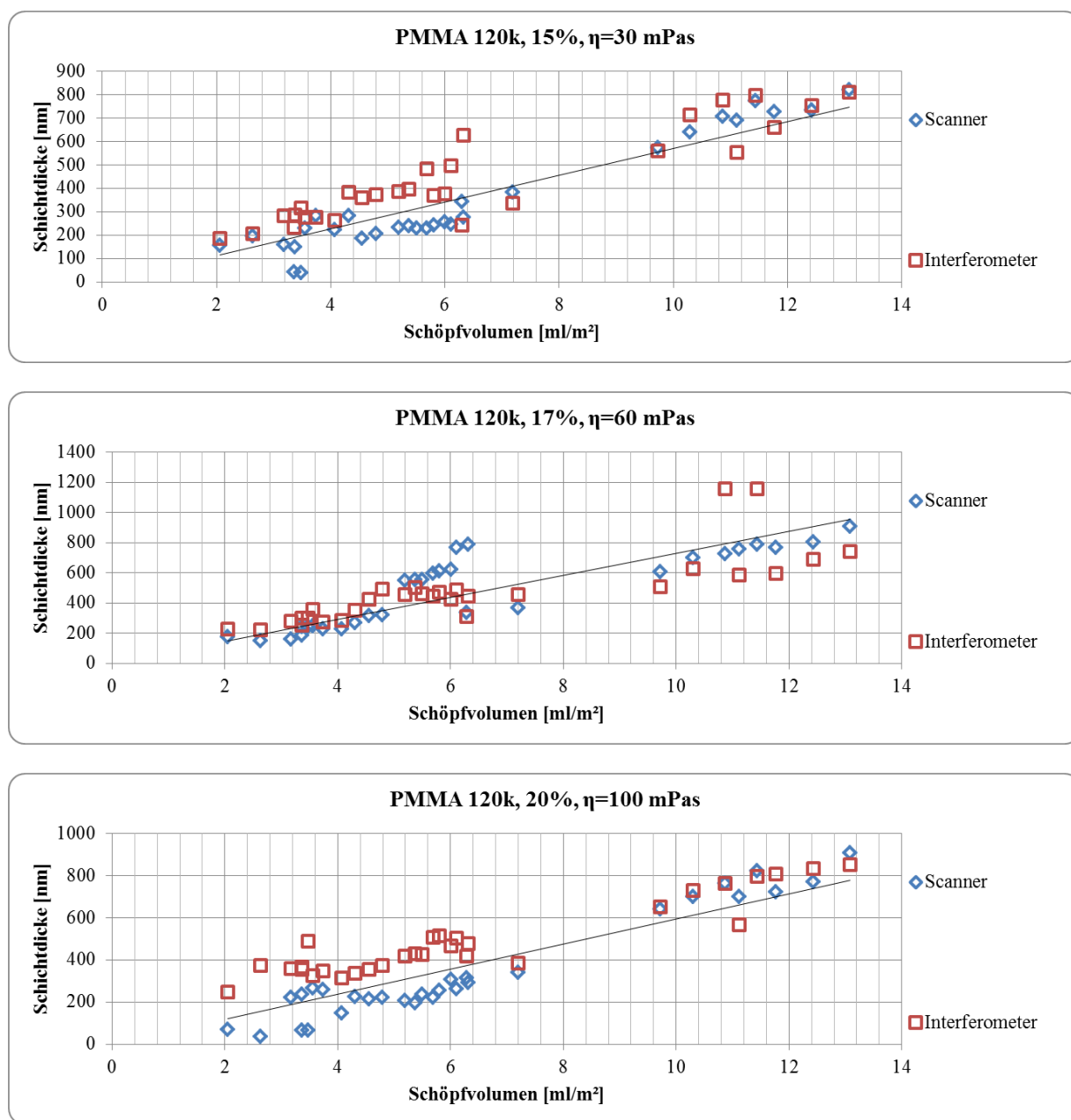


Abbildung 6.3: Die Schichtdicke von mit PMMA 120.000 g/mol in Anisol hergestellten Schichten, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Es sind die mit dem Interferometer gemessenen Schichtdicken und die aus den Messungen mit dem Scanner berechneten Schichtdickenwerte aufgetragen. Auf Basis der vom Scanner erfassten Schichtdickenwerte ist eine lineare Trendlinie, die ein konstantes Übertragungsverhältnis angibt, eingefügt worden. Es sind alle drei verwendeten Konzentrationen mit Viskositäten von 30 mPas, 60 mPas und 100 mPas dargestellt. Dabei sind alle gemessenen Werte der Versuchsreihe eingetragen, zwischen den einzelnen Rastern und Halbtönen wird nicht unterschieden.

Ähnlich wie bei PS in Toluol zeigen auch die vom Scanner erfassten Schichtdickenwerte von PMMA 120k in Anisol eine lineare Tendenz, die jedoch nicht so ausgeprägt wie bei PS in Toluol ist. Die mit dem Interferometer gemessenen Werte sind deutlich ähnlicher als bei PS in

Toluol. Es zeigt sich allerdings auch, dass im Bereich der niedrigen Schöpfvolumina (2-6 ml/cm²) die mit dem Scanner erfassten Werte teilweise über oder unterhalb der Trendlinie liegen. Zusätzlich zeigen sich bei den geringsten Schöpfvolumina deutliche Abweichungen von der Trendlinie, es wurden Schichtdicken von weniger als 50 nm gemessen. Der Grund für diese Abweichungen ist bisher nicht bekannt und wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Es lässt sich feststellen, dass die gleichmäßigsten Ergebnisse der Schichtdickenmessungen mit PS in Toluol erzielt werden konnten. Die Ergebnisse der Messungen mit dem Scanner sind dabei, vor allem bei dickeren Schichten, als deutlich exakter zu interpretieren als die Messungen mit dem Interferometer. Die Schichtdickenmessungen an PMMA in Anisol sind, vor allem bei größeren Schöpfvolumina, sehr erfolgreich und mit den mit dem Interferometer erzeugten Werten vergleichbar. Bei sehr kleinen Schichtdicken kann es jedoch verstärkt zu Messfehlern kommen. Eine vollständige Vermeidung von Interferenzstreifen könnte dabei zu besseren Messungen führen.

6.1.3 Übertragungsverhältnis

Um die gewonnenen Schichtdickenwerte auf ihre Plausibilität zu überprüfen, kann das Übertragungsverhältnis verwendet werden. Es gibt an, zu welchem Anteil das in der Tiefdruckform vorhandene Fluid auf das Substrat übertragen wird. Vergleichen lässt sich dieses Übertragungsverhältnis mit der bei der Schichtspaltung verwendeten Farbspaltungszahl, wie sie bei Dörsam [83] verwendet wird. Bei einer Schichtspaltung von höherviskosen Fluiden wird meist von einer Farbspaltungszahl von ca. 0,5 ausgegangen, die Schicht trennt sich also ungefähr mittig. In einer Untersuchung von Kitsomboonloha et al. [138] wurde der Einfluss der Kapillarzahl auf das Übertragungsverhältnis von einzelnen Nöpfchen untersucht. Dabei wurde der Tiefdruck in Unterprozesse zerlegt und einzelne Übertragungsverhältnisse gebildet. Insgesamt lag das Übertragungsverhältnis in dieser Untersuchung zwischen ca. 0,1 und 0,25. Bornemann et al. [139] hat in einer aktuellen Veröffentlichung Übertragungsverhältnisse von 0,15 bis 0,43 beobachtet. Weitere Untersuchungen zum Übertragungsverhältnis im Tiefdruck sind nicht bekannt.

Das Übertragungsverhältnis φ wird in dieser Arbeit wie folgt definiert:

$$\varphi = \frac{d_N}{SV}$$

Gleichung 6.1

Dabei entspricht d_N der übertragenen Naßfilmdicke und SV dem Schöpfvolumen der Druckform. Dabei ist zu beachten, dass dies nicht den realen Anteil des übertragenen Fluids angibt, da statt des Schöpfvolumens dann die echte auf der Tiefdruckform vorhandene Fluidmenge als Faktor verwendet werden müsste. Bei Bornemann et al. [139] wurde das reale Übertragungsverhältnis durch Messung der Näpfchenfüllung bestimmt. Es lag, unabhängig von der Viskosität und Druckgeschwindigkeit, bei 0,7. In dieser Untersuchung wird dies jedoch nicht berücksichtigt, und es wird das Schöpfvolumen verwendet, welches das theoretisch übertragbare Fluidvolumen bei vollständiger Näpfchenfüllung angibt. Die Naßfilmdicke d_N kann nach Gleichung 6.2 aus der Schichtdicke des trockenen Films d und dem Volumenanteil des Feststoffs im verwendeten Fluid c_V berechnet werden.

$$d_N = \frac{d}{c_V} \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Das Schöpfvolumen SV ist als Volumen pro Fläche definiert (ml/m^2) und gibt die theoretisch verfügbare Schichtdicke in der Tiefdruckform an [58]. So kann das dimensionslose Übertragungsverhältnis φ als

$$\varphi = \frac{d}{SV * c_V} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

berechnet werden.

Damit kann bei einem bekannten Übertragungsverhältnis das Schöpfvolumen der Druckform für bestimmte Schichtdicken dimensioniert werden, da so die erwartete Schichtdicke auf dem Substrat errechnet werden kann.

In der Abbildung 6.4 sind die nach Gleichung 6.3 berechneten Übertragungsverhältnisse, aufgetragen über dem Schöpfvolumen, der in den vorherigen Abbildungen gezeigten PS- und PMMA-Formulierungen dargestellt. Aufgetragen sind die Übertragungsverhältnisse berechnet aus den einzelnen mit Scanner und Interferometer gemessenen Schichtdicken.

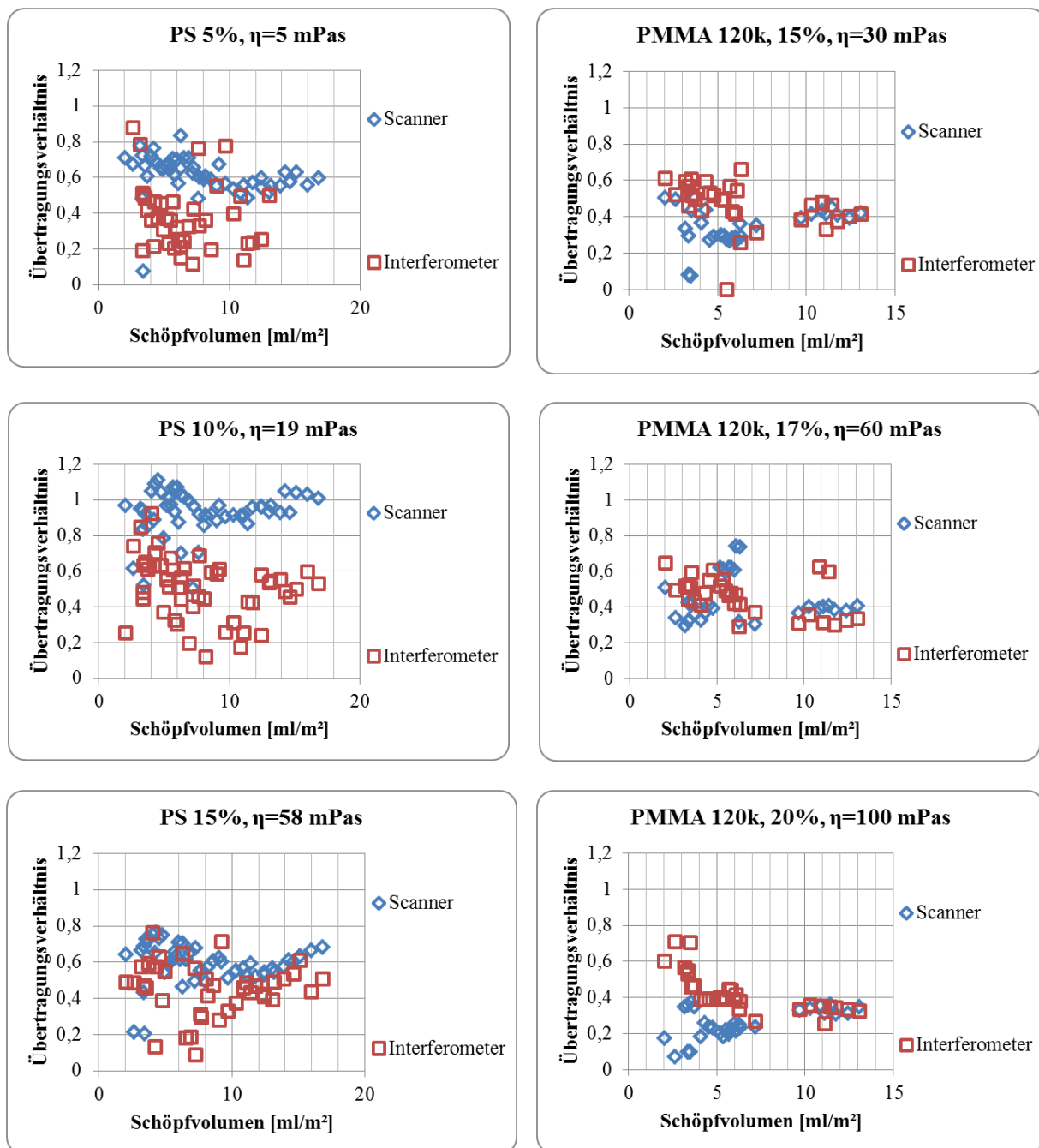


Abbildung 6.4: Übertragungsverhältnisse, berechnet nach Gleichung 6.3 aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Als Schichtdicken wurden die mit dem Interferometer gemessenen Werte, sowie die aus den Scannermessungen berechneten Werte verwendet. In der linken Spalte sind drei unterschiedliche Konzentrationen von PS in Toluol, in der rechten Spalte drei Konzentrationen von PMMA 120.000 g/mol in Anisol dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Übertragungsverhältnisse aus den Scannermessungen bei PS in Toluol deutlich über den Werten aus den Messungen mit dem Interferometer liegen. Bei PMMA liegen die Werte der beiden Messmethoden in einem ähnlichen Bereich, jedoch bilden

sich kleinere Übertragungsverhältnisse als bei PS in Toluol. Zusätzlich kann bei beiden Versuchsreihen festgestellt werden, dass bei großen Schöpfvolumina das Übertragungsverhältnis aus den Scannermessungen nahezu konstant bleibt und ab ca. 10 ml/m^2 ansteigt. Die im vorherigen Kapitel angesprochenen Ausreißer der Schichtdicke bei kleinen Schöpfvolumina zeigen sich bei PMMA 120k als sehr kleine Übertragungsverhältnisse. Bei PS 10% ist zeigt sich zusätzlich, dass die Werte für das Übertragungsverhältnis zum Teil über eins liegen. Ein Übertragungsverhältnis über eins ist nur möglich, wenn die Tiefdruckform auch an ungravierten Stellen benetzt ist, oder die Nöpfchen überfüllt sind. Zusätzlich muss das gesamte Fluid übertragen werden. Dass dies eintritt, ist sehr unwahrscheinlich, daher muss hier von einer fehlerhaften Messung ausgegangen werden.

Die mit den Schichtdickenmessungen mit dem Interferometer berechneten Übertragungsverhältnisse zeigen eine starke Streuung, welche wahrscheinlich auf ungenaue Schichtdickenmessungen zurückzuführen ist. Dies resultiert aus der Größe des Messfeldes, welches das Interferometer bietet. Vor allem bei inhomogenen Proben, bei denen die Größenordnung der Inhomogenitäten die Messfeldgröße übersteigt, ist keine verlässliche Aussage über eine mittlere Schichtdicke möglich. Jedoch kann auch hier die Erhöhung des Übertragungsverhältnisses mit sinkendem Schöpfvolumen nicht ausgeschlossen werden. Auf Basis der vorhandenen Messdaten kann nicht abschließend geklärt werden, ob der Verlauf des Übertragungsverhältnisses (steigend in Richtung kleiner Schöpfvolumina) einen Ursprung im Druckprozess hat, oder durch das Messverfahren bedingt ist. Bei PS 10% sind die hohen Übertragungsverhältnisse (berechnet aus den mit dem Scanner ermittelten Schichtdicken) wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten oder auf Fehler bei der Herstellung der Fluide zurückzuführen. Eine Abweichung der Konzentration der Feststoffe in den Fluiden hat nämlich Einfluss auf die Berechnung des Übertragungsverhältnisses (siehe Gleichung 6.3) und führt so zu einem Offset der Werte.

Im Bereich zwischen 6 und 13 ml/m^2 zeigt sich ein ungefähr konstantes Übertragungsverhältnis (berechnet mit den Werten aus den Scannermessungen) innerhalb einer Viskosität bei PMMA 120k. In der Abbildung 6.5 werden die Übertragungsverhältnisse in diesem Bereich (Rastern 54 und 60 l/cm), aufgetragen über der Viskosität, dargestellt. Dargestellt sind hier die Ergebnisse von PMMA 120k in Anisol. Die einzelnen Linien verbinden die Messpunkte der verschiedenen Halbtöne.

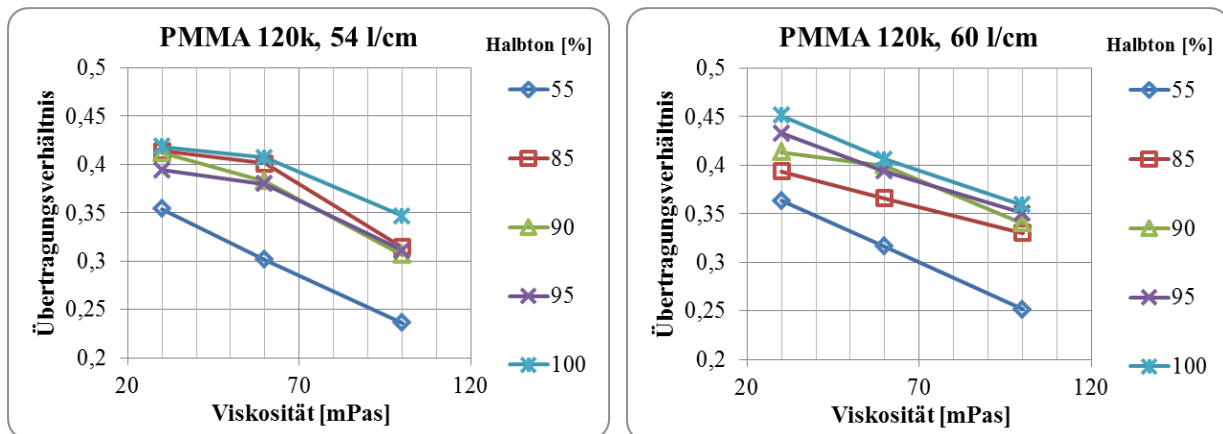


Abbildung 6.5: Auftragung der Übertragungsverhältnisse bei den Rastern 54 und 60 l/cm über der Viskosität. Die einzelnen Halbtöne sind mit unterschiedlichen Markern gekennzeichnet. Dargestellt sind hier die Ergebnisse von PMMA 120.000 g/mol in Anisol.

Es ist zu erkennen, dass die Übertragungsverhältnisse im Bereich von 0,4-0,2 liegen. Dieser Wert ähnelt der Farbspaltungszahl bei der Schichtspaltung zwischen glatten Walzen (0,5) und liegt in dem von Bornemann et al. [139] beschriebenen Bereich von 0,15-0,43. Zusätzlich fällt das Übertragungsverhältnis mit steigender Viskosität von 0,4-0,45 auf 0,2-0,35. Diese Tendenz ist bei beiden betrachteten Rastern zu erkennen und findet sich auch in den Ergebnissen der PMMA Formulierungen mit 350.000 und 996.000 g/mol (Diagramme siehe Anhang) wieder.

Dieses Verhalten kann durch zwei Faktoren ausgelöst werden. Zum einen ist es möglich, dass bei einer höheren Viskosität die Befüllung der Näpfchen unvollständiger ist als bei niedrigeren Viskositäten. Dies hätte eine Verringerung der Fluidmenge auf dem Tiefdruckzylinder zur Folge und würde zu einem geringeren Übertragungsverhältnis führen. Die andere Möglichkeit ist, dass tatsächlich ein kleinerer Teil des verfügbaren Fluidvolumens auf das Substrat übertragen wird. Beides scheint möglich zu sein und könnte durch eine Messung der echten in der Tiefdruckform vorhandenen Fluidmenge untersucht werden.

6.2 Homogenität der gedruckten Schichten

Außer der absoluten Schichtdicke ist die Homogenität der gedruckten Schichten von großer Wichtigkeit. Diese Schichthomogenität ist in dieser Arbeit als die mittlere Abweichung der Schichtdicke vom Mittelwert des gesamten Messfeldes (ca. 10x10 mm²) definiert. Es handelt sich also eigentlich um eine mittlere Schichthomogenität. Für die Diskussion der Ergebnisse zur Homogenität der gedruckten Schichten sind verschiedene Parameter relevant. Im

Kapitel 2.2 sind die Einflussgrößen auf den Tiefdruckprozess kategorisiert und beschrieben. In dieser Untersuchung werden die Parameter der Druckform (Raster und Halbton) und die Viskosität des Fluids, bestimmt durch den Feststoffgehalt, variiert. Die beiden Druckformparameter definieren das Schöpfvolumen, welches das maximal in der Druckform verfügbare Fluidvolumen pro Flächeneinheit angibt. Es wird jedoch nicht das gesamte mögliche Fluid übertragen, weil eine Farbspaltung stattfindet (siehe Kapitel 2.2.1). Die Veränderung der Viskosität des Druckfluids wird durch Variation der Feststoffkonzentration erzielt. Alle weiteren Parameter, wie zum Beispiel die Oberflächenspannung der Fluide oder die Näpfchengometrie der Druckform, wurden möglichst konstant gehalten. Auch die Maschinenparameter der Probedruckmaschine wurden nicht verändert. Als Parameter, der die Schichthomogenität charakterisiert, wird der in Kapitel 5.2 eingeführte Variationskoeffizient CV (CV-Wert) verwendet. Je kleiner dieser Parameter ist, desto homogener wurde die Schicht bewertet. In der Abbildung 6.6 sind die variierten Einflussparameter auf die Schichthomogenität dargestellt.

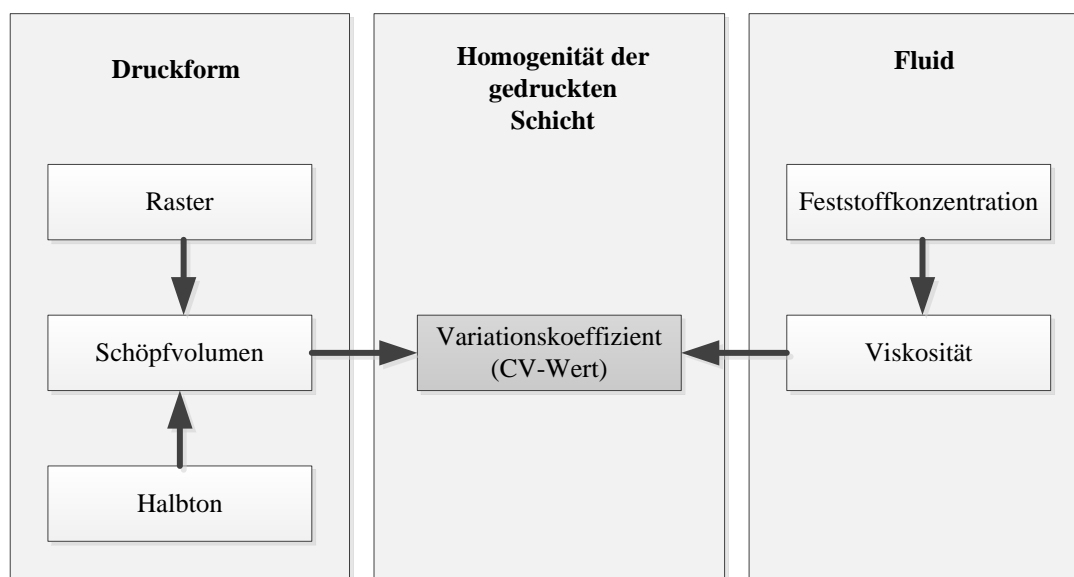


Abbildung 6.6: Variierte Einflussparameter auf die Homogenität von im Tiefdruck hergestellten Schichten. Auf der Druckform wurden die Parameter Raster und Halbton variiert, was unterschiedliche Schöpfvolumina zur Folge hat. Durch Veränderung der Feststoffkonzentration des Polymers im Fluid wurde die Viskosität geändert.

Aufgrund von Fehlern bei der Messung ergaben sich bei einigen wenigen Proben CV-Werte größer als eins. Theoretisch ist dies möglich, bei den vorliegenden Schichten ist dies jedoch unwahrscheinlich. Durch eine einzelne Analyse der betroffenen Felder konnte festgestellt werden, dass die hohen CV-Werte durch Interferenzstreifen bei den Scannermessungen

bedingt sind. Die betroffenen Testfelder (bei PS in Toluol: ein Feld, bei PMMA in Anisol: vier Felder) wurden aus der Auswertung entfernt.

6.2.1 Homogenität von in Toluol gelöstem Polystyrol

Ein Teil der folgenden Ergebnisse wurde vom Autor in einer Veröffentlichung beschrieben. In dieser Veröffentlichung wurde schon eine grundsätzliche Tendenz der Anhängigkeit der Homogenität von der Viskosität und dem Schöpfvolumen gezeigt [127]. Allerdings wurden die CV-Werte mit einer anderen Methodik berechnet, daher zeigen sich Abweichungen zu den Ergebnissen, die hier vorgestellt werden.

Durch Veränderung der Konzentration des Polystyrols wurde die Viskosität der Fluide von 5 – 58 mPas variiert. Um dünne Schichten zu erzeugen, wird eine geringe Feststoffkonzentration verwendet, was zu einer niedrigen Viskosität führt. Für größere Schichtdicken wird mehr Feststoffanteil benötigt, was eine höhere Viskosität zur Folge hat. Um die Schichtdicke verändern zu können, wird auch das Schöpfvolumen der Druckform variiert, was zu einer unterschiedlichen Nassfilmdicke führt.

Abbildung 6.7 zeigt Diagramme der Auswertung der Druckergebnisse von in Toluol gelöstem Polystyrol. Aufgetragen wird der CV-Wert über dem Schöpfvolumen. Die unterschiedlichen Raster werden mit unterschiedlichen Markern gekennzeichnet. In jedem der folgenden Diagramme wird die Fluidviskosität konstant gehalten, da sonst keine übersichtliche Darstellung möglich wäre. Jeder Punkt in den Diagrammen zeigt also die mittlere Schichthomogenität, ausgedrückt durch den CV-Wert, eines Druckvorgangs von einem Fluid mit bestimmter Viskosität mit einem Feld einer Druckform mit einem bestimmten Raster und Schöpfvolumen. In den folgenden Diagrammen ist die Auswertung aller gedruckten Testfelder mit Polystyrol in Toluol (250 Felder) gezeigt.

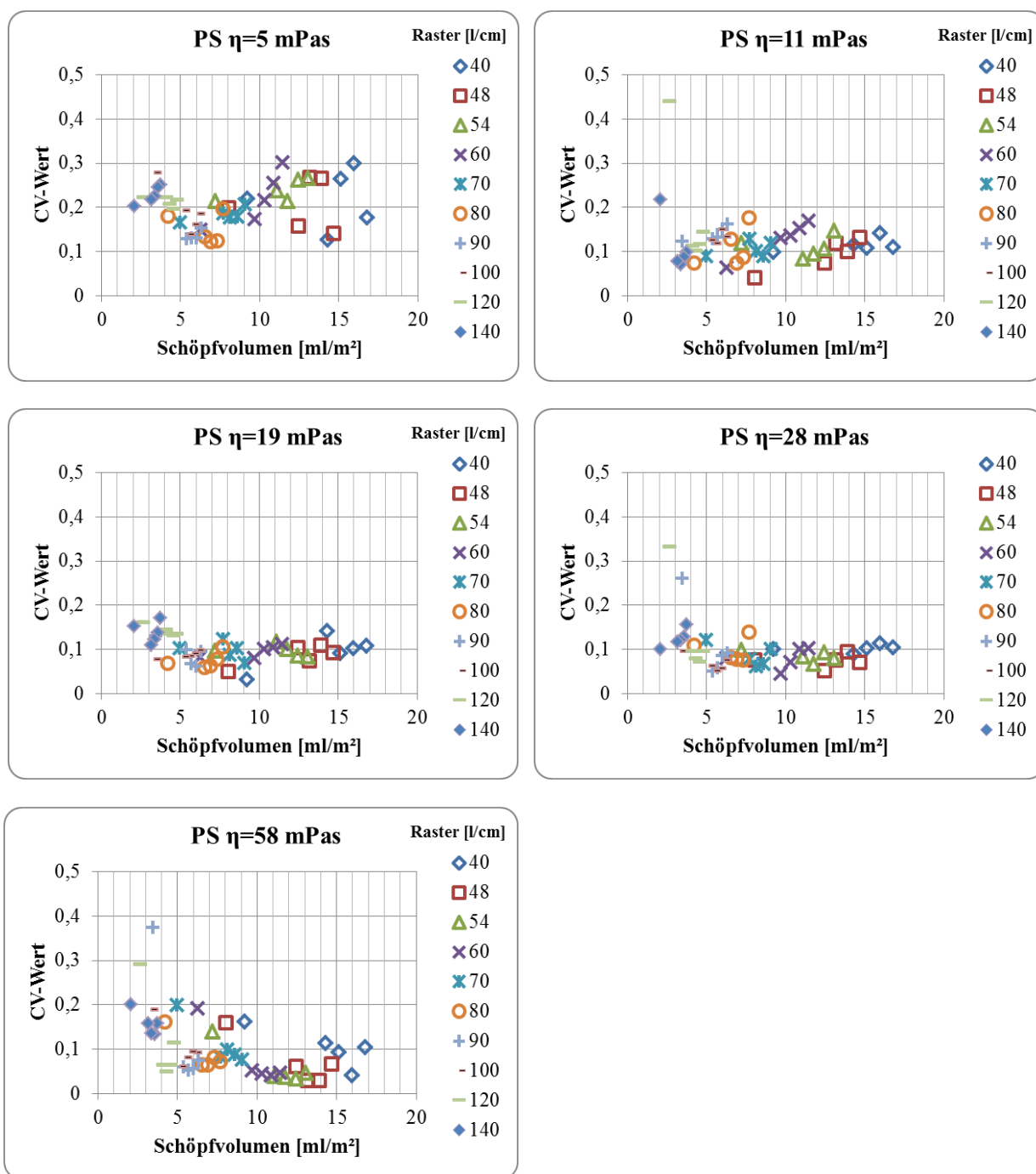


Abbildung 6.7: Auswertung der Druckergebnisse von in Toluol gelösten Polystyrol in Bezug auf die Schichthomogenität. Aufgetragen ist der CV-Wert, als Maß für die Schichthomogenität, über dem Schöpfvolumen. Jeder Punkt entspricht einem gedruckten und ausgewerteten Testfeld, je kleiner der CV-Wert ist, desto homogener ist die Schicht. Die verschiedenen Raster sind mit unterschiedlichen Markern gekennzeichnet. Die Diagramme unterscheiden sich in der Viskosität des verwendeten Fluids.

Für Polystyrol in Toluol ist erkennbar, dass sich die Schichthomogenität mit steigender Viskosität leicht verbessert (CV-Wert sinkt). Zusätzlich hat das Schöpfvolumen bei 5 mPas

und 58 mPas einen Einfluss auf die Schichthomogenität, wobei diese bei 11 mPas, 19 mPas und 28 mPas nahezu konstant bleibt. Die inhomogensten Schichten entstanden im Fall der niedrigsten Viskosität (5 mPas) bei den größten Schöpfvolumina, bei den höheren Viskositäten (28 und 58 mPas) bei den niedrigsten Schöpfvolumina.

Wie in Kapitel 6.1.2 gezeigt, ist das Schöpfvolumen nahezu proportional zur Schichtdicke. Daher wäre auch eine Auftragung des CV-Wertes über der Schichtdicke möglich, die Verläufe änderten sich dadurch wenig. Ein direkter Vergleich zwischen den Fluiden wäre jedoch schwieriger, da durch die unterschiedliche Feststoffkonzentration der Formulierungen auch unterschiedliche Schichtdicken entstehen. Da der CV-Wert durch die Normierung auf die Schichtdicke unabhängig von dieser verwendet werden kann, erscheint in dieser Diskussion eine Auftragung über dem Einflussparameter Schöpfvolumen als zweckmäßiger und wird auch weiter verwendet.

Der ungefähr konstante Verlauf des CV-Wertes über dem Schöpfvolumen lässt sich durch dessen Berechnung erklären. Der CV-Wert stellt eine Normierung der Standardabweichung der Schichtdicke auf dessen Mittelwert dar. Die Standardabweichung der Schichtdicke s_d berechnet sich nach Gleichung 5.10, und stellt die absolute Schwankung der Schichtdicke im Mittel über die Probe dar. Diese Standardabweichung der Schichtdicke ist für jedes Testfeld in Abbildung 6.8 über dem Schöpfvolumen aufgetragen. Beispielhaft sind die Viskositäten 5 und 58 mPas gezeigt.

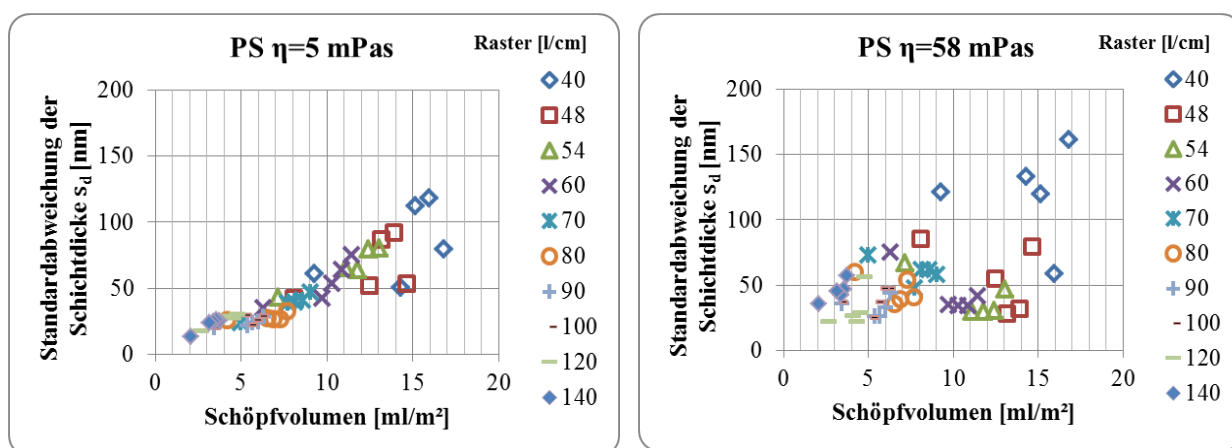


Abbildung 6.8: Standardabweichung der Schichtdicke s_d als Maß für die Schichtdickenschwankungen, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Die Viskositäten 5 und 58 mPas sind hier dargestellt.

In Abbildung 6.8 zeigt sich, dass bei 5 mPas eine nahezu lineare Steigung der Standardabweichung über dem Schöpfvolumen vorliegt. Da, wie im Kapitel 6.1.2 gezeigt, die Schichtdicke auch nahezu linear mit dem Schöpfvolumen steigt, bildet sich ein ungefähr

kontanter Verlauf des CV-Wertes über dem Schöpfvolumen aus. Für die anderen Viskositäten zeigt sich auch ein nahezu linearer Verlauf, die Diagramme sind im Anhang dargestellt. Bei 58 mPas ist dieser Zusammenhang nicht so deutlich, daher ist ein Anstieg des CV-Wertes bei kleinen Schöpfvolumina zu erkennen und die CV-Werte streuen stärker.

In der gewählten Darstellung von Abbildung 6.7 sind die einzelnen Halbtöne in den unterschiedlichen Rastern nicht gekennzeichnet. Sie sind durch ihr unterschiedliches Schöpfvolumen innerhalb eines Rasters (gleiche Marker) zu erkennen, der kleinste Halbtönenwert von 55% liegt immer bei dem niedrigsten Schöpfvolumen. Aufgrund der Abstufung sind auch Überschneidungen zwischen den Rastern vorhanden, so dass ähnliche Schöpfvolumina mit unterschiedlichen Rastern gebildet wurden. Dabei ist erkennbar, dass bei ähnlichem Schöpfvolumen die CV-Werte teilweise deutlich voneinander abweichen. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse für die Viskositäten 5 und 58 mPas mit den unterschiedlichen Halbtönen als Marker gezeigt (übrige Viskositäten im Anhang). Bei der höchsten Viskosität (58 mPas) ist bei groben Rastern (wenig l/cm) zu beobachten, dass die CV-Werte für die Felder mit den kleinsten Halbtönen von 55% (gleichzeitig auch kleinste Schöpfvolumina eines Rasters) oberhalb von denen mit feineren Rastern (viele l/cm) liegen. Bei niedrigeren Fluidviskositäten (5-19 mPas) ist dieser Trend nicht erkennbar, der CV-Wert des kleinsten Halbtönenfelds grober Raster liegt hier in einem ähnlichen Bereich wie die Werte für feinere Raster. Verdeutlicht wird dies, anhand von 5 und 58 mPas in Abbildung 6.9.

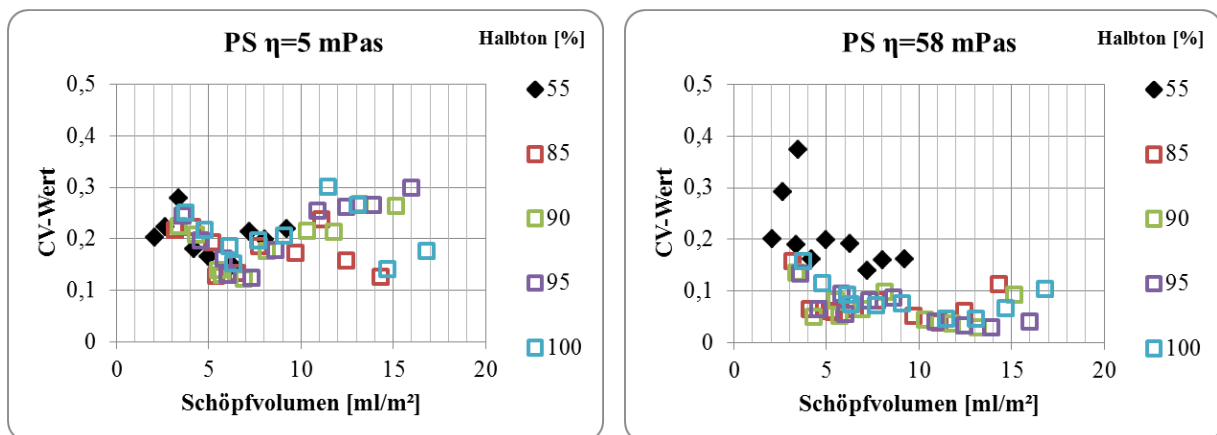


Abbildung 6.9: Aufgetragen ist der CV-Wert über dem Schöpfvolumen, die einzelnen Halbtöne sind als unterschiedliche Marker dargestellt. In den Diagrammen ist der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Druckversuche mit der niedrigsten (5 mPas) und der höchsten (58 mPas) Viskosität dargestellt.

Bei der höchsten Viskosität (58 mPas) liegen die CV-Werte der 55%-Felder über denen der anderen Halbtöne, die Schichten sind also inhomogener. Die 55%-Felder haben innerhalb eines Rasters das geringste Napf/Steg-Verhältnis, die ungravierte Fläche zwischen den

Näpfchen ist also am größten. Obwohl die Rasterweite konstant bleibt, ändert sich so der Abstand zwischen den mit Fluid gefüllten Näpfchen. Bei groben Rastern ist dieser Abstand am größten. Wenn hochviskose und schnell trocknende Fluide verdruckt werden, kann es bei diesen Gravuren dazu kommen, dass sich die einzelnen, von den Näpfchen übertragenen Fluidvolumina nach dem Drucken nicht zu einer einheitlichen Schicht verbinden. An den Kreuzungspunkten der Stege bildet sich so nur ein dünner Fluidfilm, wohingegen auf der Näpfchenfläche deutlich mehr Schichtdicke vorhanden ist. Es entsteht ein inhomogenes, aber regelmäßiges Druckbild, was zu einem größeren CV-Wert in der Auswertung führt.

Bei einer niedrigen Viskosität ist diese Tendenz nicht zu erkennen. Die CV-Werte der 55%-Felder liegen im selben Bereich der Werte für die anderen Halbtöne. Der große Abstand der Näpfchen zueinander wird durch die niedrigere Viskosität kompensiert, da das Fluid fließfähiger ist und so trotzdem eine Schicht bilden kann. Zusätzlich ist es möglich, dass die niederviskosen Fluide zu einer Überflutung der Stege führen, so dass sich keine einzelnen Fluidvolumina bilden können.

6.2.2 Der CV-Wert als Maß für die Schichthomogenität

Mit Hilfe des CV-Wertes lässt sich eine Aussage über die durchschnittliche Homogenität einer Probe treffen. Dies ist für die Dimensionierung der Druckparameter für ein Device von großer Wichtigkeit, da dafür fast immer eine homogene Fläche erforderlich ist. Jedoch kann mit diesem Wert weder die Größe und Form noch die Position der Inhomogenitäten auf dem gedruckten Feld bestimmt werden. In der Arbeit von Michels et al. [24] wird als Maß für die Schichthomogenität auch der CV-Wert verwendet, allerdings bezeichnet als ein relatives quadratisches Mittel (RMS). Bei Michels wird dieser Wert aus den Messwerten für die Schichtdicken berechnet und als eine absolute Schichtdickenabweichung verwendet, angegeben in Prozent. Die Fehler, die bei der Schichtdickenmessung entstehen, sind dabei allerdings mit in die Berechnung der Schichthomogenität einbezogen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der CV-Wert direkt aus den Graustufenwerten der gescannten Testfelder generiert. Eine zusätzliche Erstellung von Referenzproben und eine Kalibrierung der Schichtdicken ist nicht notwendig. In der vorliegenden Arbeit wird der CV-Wert als relativer Wert gesehen, der den Vergleich unterschiedlicher Proben mit einem identischen Messsystem ermöglicht. Auch die erforderliche Linearisierung des Messsystems (siehe Kapitel 5.4.3) zeigt die Abhängigkeit der Messwerte vom Messsystem. Zusätzlich sollte bei einer Angabe einer Schichtdickenabweichung in Prozent berücksichtigt werden, dass es sich dabei um eine durchschnittliche Schichtdickenabweichung handelt. Es kann also

keine Aussage darüber getroffen werden, ob es eine Fehlstelle mit einer sehr großen Abweichung gibt oder viele Fehlstellen mit kleinen Abweichungen. Für die Dimensionierung von Devices wäre daher die Angabe einer maximalen und einer durchschnittlichen Abweichung sinnvoll.

Um die Aussagekraft des verwendeten Variationskoeffizienten CV_d zu untersuchen, wurden berechnete CV_d -Werte, bei deren Berechnung ein logarithmischer Zusammenhang der Schichtdicke mit der Absorption vorausgesetzt wurde (siehe Gleichung 5.12), mit dem einfacheren, linearen Fall verglichen. Wenn die Absorption als linear angenommen wird, kann der CV-Wert der Graustufenwerte CV_g direkt über die Standardabweichung der Graustufenwerte s_g und den Graustufen-Mittelwert \bar{g} berechnet werden:

$$CV_g = \frac{1}{g_0 - \bar{g}} * s_g \quad \text{Gleichung 6.4}$$

Beide CV-Werte unterscheiden sich durch den Faktor N , durch den die Standardabweichung der Graustufenwerte s_g dividiert wird.

$$CV = \frac{s_g}{N} \quad \text{Gleichung 6.5}$$

$$N_g = g_0 - \bar{g} \quad \text{Gleichung 6.6}$$

$$N_d = \bar{g} * \ln(\bar{g}/g_0) \quad \text{Gleichung 6.7}$$

In Abbildung 6.10 sind die Verläufe dieses Faktors N für die lineare und logarithmische Berechnung im Bereich der gemessenen Graustufen-Mittelwerte \bar{g} aufgetragen.

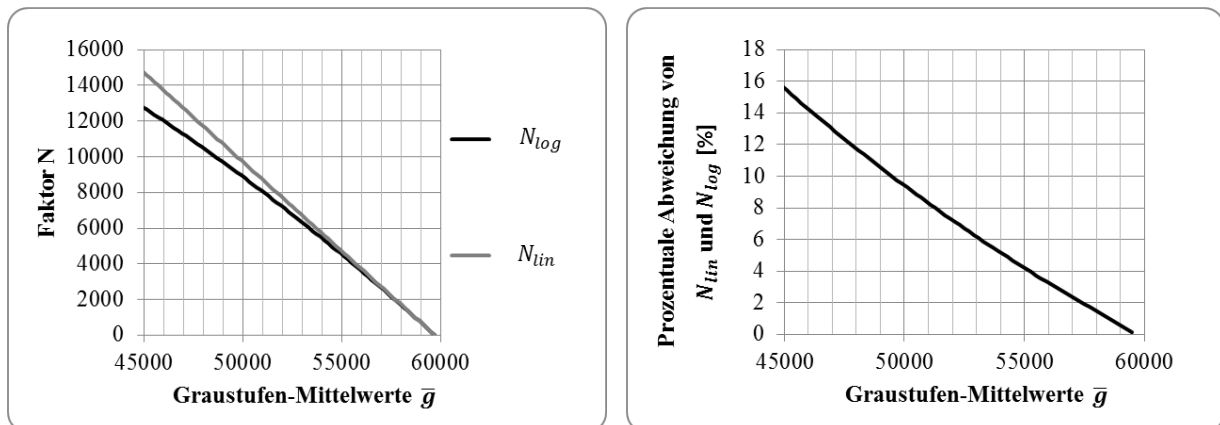


Abbildung 6.10: Verlauf des Faktors N für die lineare und logarithmische Berechnung (links) und deren prozentuale Abweichung (rechts), aufgetragen über dem Graustufen-Mittelwert \bar{g} im Bereich der in den Versuchsreihen gemessenen Graustufen-Mittelwerte.

Die Abbildung 6.10 zeigt, dass bei hohen Graustufen-Mittelwerten, in der Nähe vom Graustufenwert g_0 für die Schichtdicke null, die Abweichung zwischen beiden Berechnungsmethoden sehr klein sind. In diesem Fall könnte also auch die einfache lineare Berechnungsmethode des CV-Wertes zum Einsatz kommen. Wenn allerdings ein größerer Schichtdickenbereich in einer Versuchsreihe untersucht werden soll, empfiehlt sich die Verwendung der logarithmischen Berechnungsmethode nach Gleichung 5.12, da Graustufen-Mittelwerte, die deutlich von g_0 abweichen, entstehen.

6.2.3 Kategorisierung der Druckbilder

Für die Interpretation der gewonnenen Ergebnisse und der Optimierung von fehlerhaften Ausdrucken kann es, zusätzlich zum CV-Wert nützlich sein, die Geometrie und Verteilung der Inhomogenitäten auf dem Substrat zu betrachten. Die Druckergebnisse für Polystyrol in Toluol ergeben unterschiedliche, charakteristische Druckbilder, die sich, wie in der Abbildung 6.11 dargestellt, kategorisieren lassen.

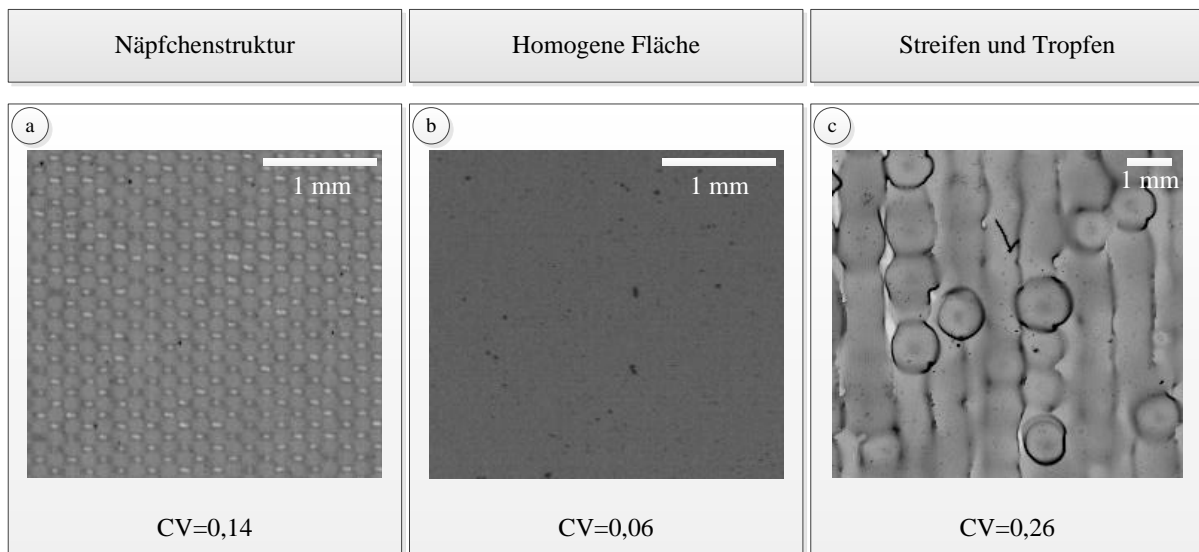


Abbildung 6.11: Darstellung der auftretenden charakteristischen Druckbilder in gedruckten Schichten von Polystyrol in Toluol. Der Kontrast der Abbildungen ist zur besseren Sichtbarkeit verstärkt.

Das erste beobachtete Druckbild (a) ist eine regelmäßige, inhomogene Schicht, deren Strukturgröße der Näpfchenstruktur auf der Tiefdruckform entspricht. Die hellen Flächen liegen somit im Bereich der Kreuzungspunkte der Stege zwischen den Näpfchen. Für das in der Abbildung 6.11, a) gezeigte Druckbild ergibt sich ein CV-Wert von 0,14. Das zweite Druckbild (b) ist eine homogene Fläche, welche das Ziel eines Druckes von Polymeren im funktionalen Drucken darstellt. Für eine nahezu homogene Fläche ergibt sich, aufgrund von geringen Schichtdickenschwankungen, in diesem Fall ein CV-Wert von 0,06. Das dritte beobachtete Druckbild (c) ist eine Schicht mit streifenförmigen Inhomogenitäten. Diese verlaufen dominant in Druckrichtung und beinhalten oft auch runde Strukturen mit dunklen Rändern. Die Größenordnungen der Streifen sind um ein vielfaches größer als die Näpfchenstruktur. Der CV-Wert des gezeigten Bildes liegt bei 0,26, also etwas über dem Wert für die Näpfchenstruktur. Dies ist hier durch das gewählte Beispiel bedingt, die Auswertung hat gezeigt, dass mit beiden charakteristischen Druckbildern ähnlich große CV-Werte erzielt werden können. Es gibt daher viele Fälle, bei denen sich nur durch Betrachtung des CV-Wertes eine Näpfchenstruktur und streifenförmige Inhomogenitäten nicht unterscheiden lassen.

Eine Abmusterung aller gescannten Testfelder wurde auf Basis der charakteristischen Druckbilder durchgeführt. Eine solche Auswertungsmethode kann keine quantitativen Daten zur Homogenität der Schichten liefern, da für die Abmusterung der Kontrast der Bilder angepasst werden muss, um die Inhomogenitäten sichtbar zu machen. Durch diese Kontrastanpassung ist die Größe der Abweichung des Graustufenwertes (entspricht der

Schichtdickenabweichung) vom Mittelwert der Schicht nicht mehr erkennbar. Es kann nur eine Aussage getroffen werden, welche Art von Inhomogenität vorliegt. Selbst diese Aussage ist nicht immer exakt, da durch das menschliche Ermessen ein subjektiver Faktor hinzukommt. In der Abmusterung wurde zwischen den charakteristischen Druckbildern und Übergangsformen unterschieden.

In Abbildung 6.12 ist, wie in Abbildung 6.7, der CV-Wert über dem Schöpfvolumen aufgetragen. Als Marker wurde jedoch die optische Bewertung verwendet. Es sind die Viskositäten 28 und 58 mPas gezeigt, die übrigen Diagramme finden sich im Anhang.

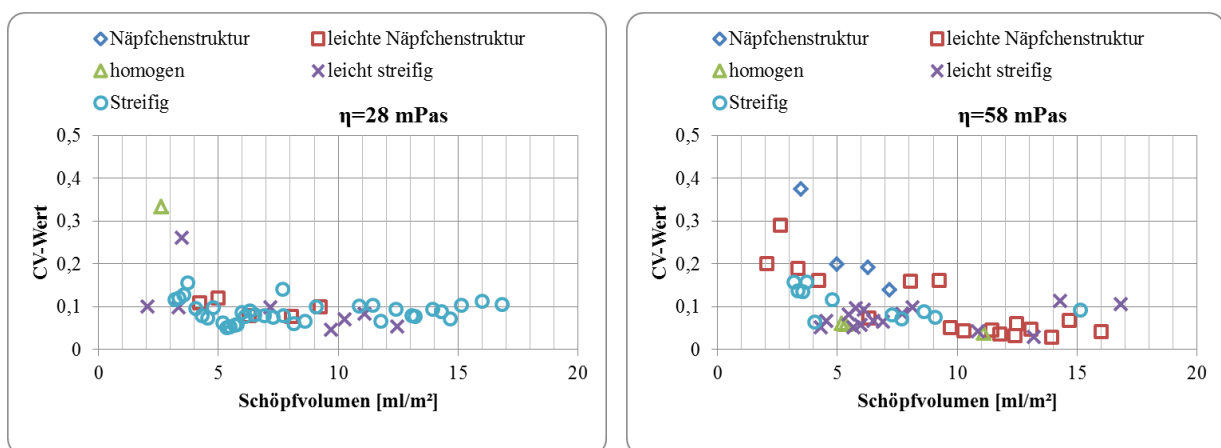


Abbildung 6.12: CV-Wert aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Als Marker wurden die charakteristischen Druckbilder aus der optischen Abmusterung verwendet.

Anhand von Abbildung 6.12 kann die Verteilung der gefundenen charakteristischen Druckbilder über das Schöpfvolumen gezeigt werden. Bei 58 mPas sind alle Druckbilder und Übergangsformen erkennbar. Wie zuvor erwähnt, entstehen die hohen CV-Werte bei geringen Schöpfvolumina durch die Bildung einer Näpfchenstruktur. Jedoch sind bei 58 mPas auch bei höheren Schöpfvolumina Näpfchenstrukturen erkennbar, jedoch bei kleinerem CV-Wert. Streifenförmige Inhomogenitäten sind wenig zu sehen. Mit sinkender Viskosität verändert sich die Lage der Druckbilder. Bei 28 mPas sind deutlich mehr streifenförmige Inhomogenitäten zu sehen und dafür nur sehr wenige Näpfchenstrukturen. Einen Ausreißer stellt das als homogene Schicht bewertete Testfeld bei 2,5 ml/m² dar, was wahrscheinlich auf eine ungenaue Absorptionsmessung zurückzuführen ist. Der Trend zu mehr streifenförmigen Inhomogenitäten setzt sich bei sinkender Viskosität fort. Bei 5 mPas sind ausschließlich streifige Testfelder zu sehen. Die Diagramme der anderen Viskositäten befinden sich im Anhang.

Bei der Auswertung der charakteristischen Druckbilder und des CV-Wertes zeigen sich Abhängigkeiten vom Schöpfvolumen, Halbton, Raster und Viskosität. Der Parameter Viskosität wurde in den bisher gezeigten Diagrammen immer konstant gehalten, ein Vergleich ist daher schwierig.

6.3 Qualitatives Druckprozessmodell

6.3.1 Entwicklung des Modells

Mit dem Ziel, die Abhängigkeiten der Parameter zueinander verständlicher auszudrücken, wurde eine Darstellung entwickelt, in der auch die Fluidviskosität als veränderlicher Parameter eingeht. Dies ist vor allem interessant, wenn die Viskosität des verwendeten Fluids verändert werden kann. Zu bemerken ist bei dieser Darstellungsweise, dass kaum Rückschlüsse auf die Dicke der Schicht gezogen werden können, weil sich die Naßfilmdicke mit dem Schöpfvolumen der Druckform und die Trockenfilmdicke mit der Fluidviskosität (eigentlich mit dem Feststoffgehalt) verändert. Aus drucktechnischer Sicht kann diese Darstellungsweise jedoch zusätzliche Informationen über die Bildung von Inhomogenitäten in Abhängigkeit der Einflussparameter bieten. Abbildung 6.13 zeigt diese Darstellungsweise, der CV-Wert ist über der Fluidviskosität aufgetragen. Um den grundsätzlichen Verlauf zu zeigen, ist nur eine Kurve mit konstantem Raster (48 l/cm) und Halbton (55%) dargestellt. Die Punkte entsprechen der Auswertung der einzelnen Druckversuche mit den unterschiedlichen Viskositäten, verbunden sind sie durch Trendlinien. Im rechten Diagramm ist die Bewertung des Druckbildes durch die optische Abmusterung aufgetragen.

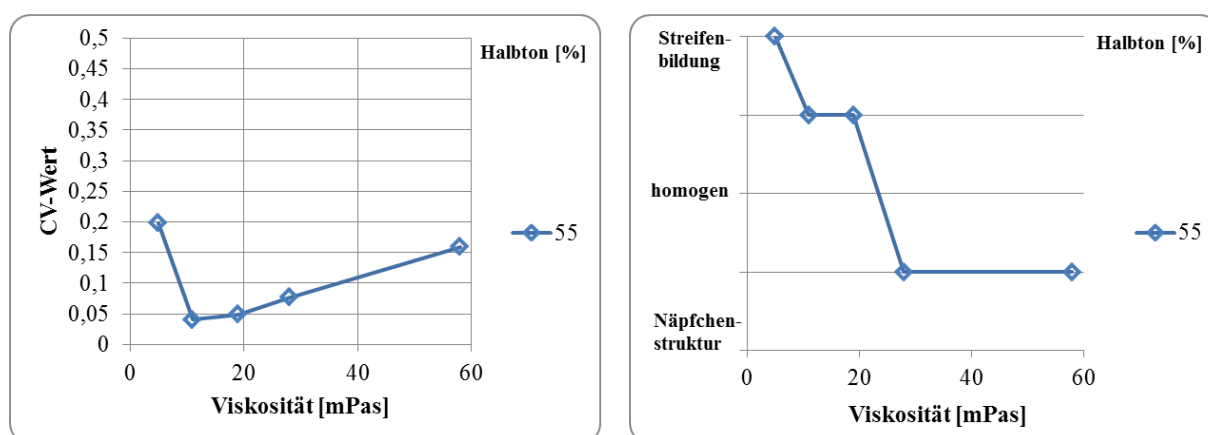


Abbildung 6.13: CV-Wert (links) und Bewertung der Druckbilder (rechts) aus der Abmusterung, aufgetragen über der Viskosität des verwendeten Fluids Polystyrol in Toluol. Die Kurve in diesem Diagramm wurde mit einem Raster von 48 l/cm, bei einem Halbton von 55% erstellt.

Bei niedriger Viskosität ist der CV-Wert hoch, was eine inhomogene Schicht charakterisiert. Wenn die Viskosität erhöht wird, verringert sich der CV-Wert erst auf ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Dieser Bereich, in dem der CV-Wert minimal ist, entspricht der homogensten erreichbaren Fläche innerhalb des getesteten Viskositätsbereichs. Der Grund für diesen Verlauf lässt sich aus dem Plot der Bewertung der Schicht erklären (siehe Abbildung 6.13). Bei einer niedrigen Viskosität sind streifenförmige Inhomogenitäten zu erkennen. Bei steigender Viskosität ist eine geringere Streifenbildung und anschließend (ab einer Viskosität von 28 mPas) die Bildung von Näpfchenstrukturen zu erkennen, wodurch der CV-Wert wieder ansteigt. So wird die Erhöhung des CV-Wertes außerhalb des homogenen Bereichs durch unterschiedliche Mechanismen ausgelöst. Bei zu niedriger Viskosität entstehen streifenförmige Inhomogenitäten, bei zu hoher Viskosität kommt es zur Bildung von Näpfchenstrukturen. Die Abbildung 6.14 zeigt modellhaft den gezeigten Verlauf des CV-Wertes über der Viskosität. Die Grenzen der Viskositätsbereiche für die verschiedenen Druckbilder werden auf Basis der optischen Abmusterung gesetzt und sind als Übergangsbereiche zu verstehen. Die optische Abmusterung kann jedoch keine absolute Aussage über die Höhe der Schichtdickenschwankungen liefern, daher muss auch der CV-Wert betrachtet werden. Je nach Anwendung kann ein CV-Wert für eine homogene Schicht definiert werden.

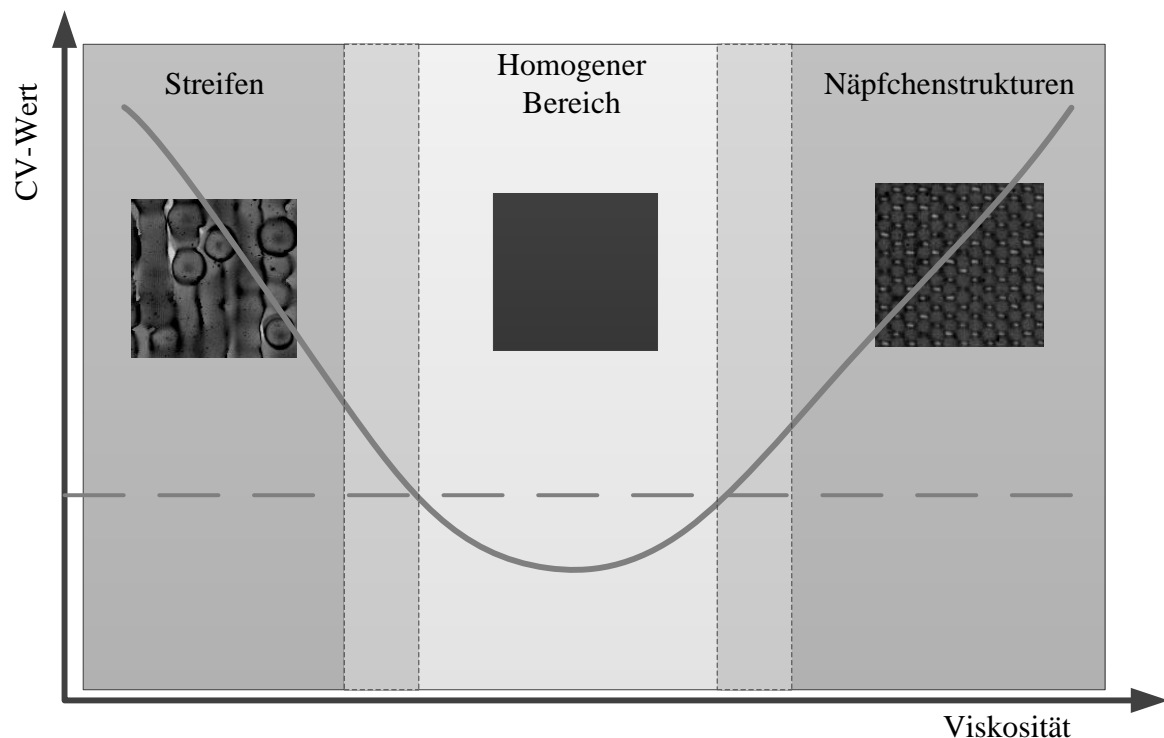


Abbildung 6.14: Qualitatives Druckprozessmodell für die Veränderung der Schichthomogenität mit der Viskosität von gedrucktem Polystyrol in Toluol. Danach bildet der CV-Wert mit steigender Viskosität einen minimalen Bereich und steigt danach wieder an. Dieser Verlauf ergibt sich aus der Veränderung des Druckbildes von streifenförmigen Inhomogenitäten über eine nahezu homogene Fläche zu einer regelmäßigen Näpfchenstruktur.

Dieses qualitative Druckprozessmodell beschreibt die Veränderung der Schichthomogenität mit der Viskosität von in Toluol gelöstem Polystyrol. Mit Hilfe dieses Modells lässt sich der Druckprozess von Polystyrol in Toluol beschreiben und optimieren. Anhand der entstehenden charakteristischen Druckbilder kann eine Veränderung der Viskosität des Fluids vorgenommen werden, mit dem Ziel, homogene Schichten mit einer bestimmten Druckform zu erzeugen.

Auf Basis dieses Modells soll nun der Einfluss der Parameter Halbton und Raster auf die Lage des homogenen Bereichs (Minimum der Kurve in Abbildung 6.14) untersucht werden. Zur Darstellung der Messdaten nach der Art des qualitativen Druckprozessmodells muss entweder das Raster oder der Halbton innerhalb eines Diagramms konstant gehalten werden. Es werden die Daten der Auswertung von Polystyrol in Toluol verwendet, die auch im Kapitel 6.2 gezeigt wurden. In Abbildung 6.15 soll der Einfluss des Rasters dargestellt werden. Dabei wird der Halbton konstant bei 55% gehalten und die CV-Werte über der Viskosität aufgetragen. Die Verwendung des 55%-Feldes bietet den Vorteil, dass die Charakteristik der

Verläufe sehr gut nachvollziehbar ist. Bei den Feldern von 85-100% sind die Tendenzen nicht so offensichtlich, da dafür zu wenige verschiedene höhere Viskositäten (nur 28 und 58 mPas) untersucht wurden. Die unterschiedlichen Kurven zeigen die verschiedenen Raster. Zusätzlich zum CV-Wert wird die optische Bewertung aufgetragen, um die unterschiedlichen Druckbilder zu identifizieren. Dabei wird zwischen Streifenbildung und Näpfchenstruktur und nahezu homogener Fläche unterschieden, die Übergansbereiche liegen dazwischen. Die Raster 40-80 l/cm und 90-140 l/cm werden in verschiedenen Diagrammen gezeigt.

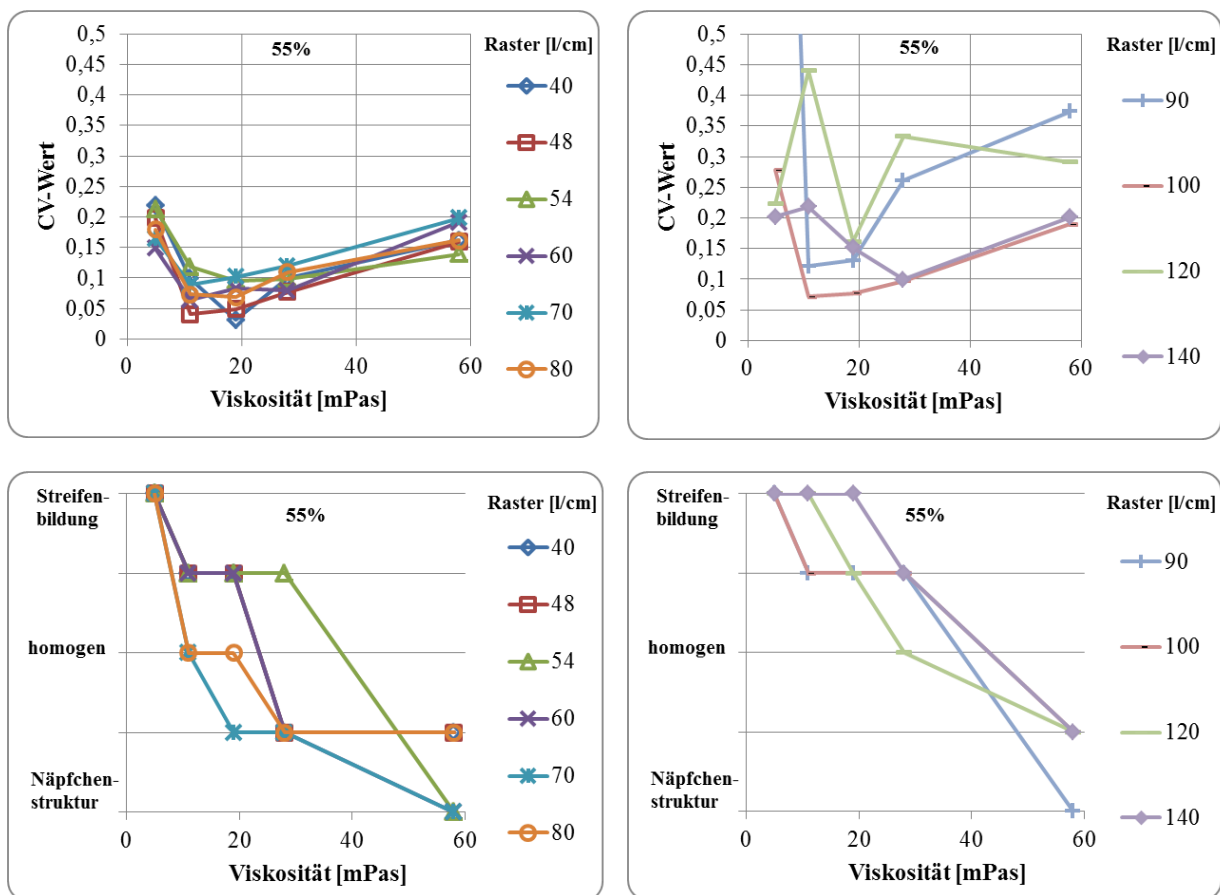


Abbildung 6.15: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität, bei einem Halbtton von 55%, für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil sind die Raster 40-80 l/cm, im rechten Teil die Raster 90-140 l/cm aufgetragen.

In Abbildung 6.15 ist bei den groben Rastern (40-80 l/cm) ein ausgeprägter Verlauf nach dem qualitativen Druckprozessmodell erkennbar. Der homogene Bereich liegt, je nach Raster, zwischen 10 und 30 mPas. In diesem Bereich vollzieht sich auch der Übergang zwischen streifenförmigen Inhomogenitäten und Näpfchenstrukturen (siehe Abbildung 6.15 unten). Die feineren Raster (90-140 l/cm) zeigen etwas andere Verläufe. Es zeigen sich deutliche Schwankungen im CV-Wert, nur bei 100 und 120 l/cm lässt sich ein Verlauf mit einem

Minimum erkennen. Zusätzlich zeigen diese feineren Raster erst bei der höchsten Viskosität Näpfchenstrukturen. Der homogene Bereich ist wahrscheinlich nicht sichtbar, da zwischen 28 und 58 mPas keine weiteren Viskositäten getestet wurden. Eine Veränderung des Rasters in Richtung der feinen Raster hat also zur Folge, dass der Übergang zu Näpfchenstrukturen sich in Richtung höherer Viskosität verlagert. Die Diagramme für die anderen Halbtöne bestätigen diese Vermutung und sind im Anhang dargestellt.

Um die verschiedenen Halbtöne miteinander vergleichen zu können, ist in der Abbildung 6.16 das Raster konstant gehalten und wie in der vorherigen Abbildung 6.15 der CV-Wert und die optische Bewertung über der Viskosität aufgetragen. Die unterschiedlichen Kurven zeigen die verschiedenen Halbtöne. Die Raster 48 l/cm (links) und 120 l/cm (rechts) sind beispielhaft für grobe und feine Raster verwendet.

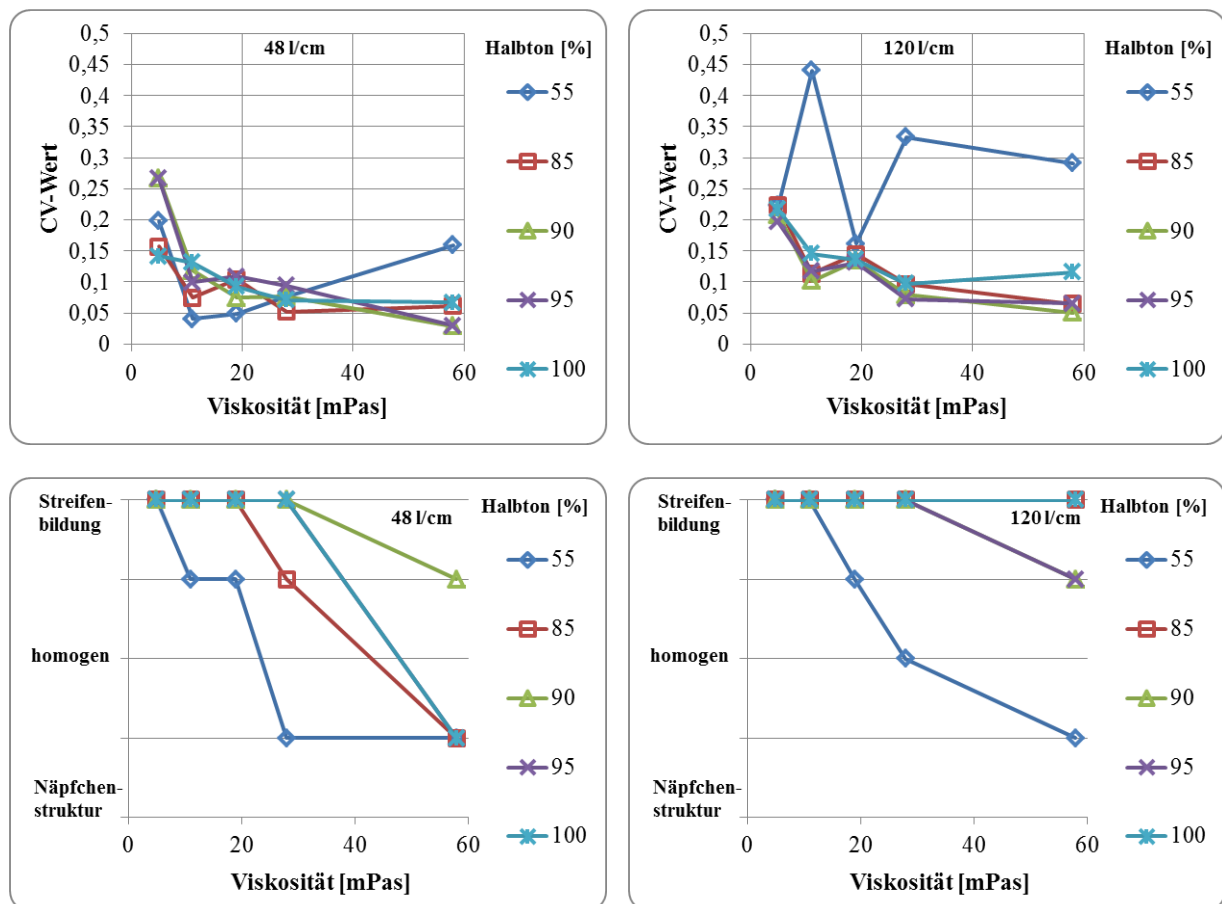


Abbildung 6.16: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil ist das Raster 48 l/cm, im rechten Teil das Raster 120 l/cm (rechts) aufgetragen.

Es zeigt sich, dass vor allem die Kurve für die 55%-Felder von den anderen abweicht. Bei dem Raster 48 l/cm zeigt die Kurve für das 55%-Feld einen homogenen Bereich bei 19 und 28 mPas. Die anderen Halbtöne zeigen einen fallenden Verlauf des CV-Wertes über der Viskosität. Es ist zu erkennen, dass das 55%-Feld als erstes Näpfchenstrukturen zeigt, die anderen Halbtöne zeigen, bis auf das 90%-Feld nur bei der höchsten Viskosität Näpfchenstrukturen. Der homogene Bereich dieser Halbtöne sollte, nach dem qualitativen Druckprozessmodell, zwischen 28 und 58 mPas liegen. Bei 120 l/cm zeigen die Halbtöne einen ähnlichen, fallenden Verlauf bei steigender Viskosität. Jedoch ist hier kein Umschlag in die Näpfchenstruktur erkennbar. Dieser ist bei höherer Viskosität zu erwarten, jedoch lässt sich dies nicht durch Messwerte belegen. Das 55%-Feld weicht von diesem Verlauf ab und zeigt einen schwankenden Verlauf des CV-Wertes. Bei der höchsten Viskosität bildet sich eine Näpfchenstruktur, bei 28 mPas wurde die Schicht als homogen bewertet. Der CV-Wert mit 0,33 lässt jedoch auf eine inhomogene Schicht schließen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass einige Inhomogenitäten bei der optischen Bewertung nicht sichtbar sind.

Eine Veränderung des Halbtons in Richtung kleinerer Halbtöne (weniger Prozent) verschiebt also den homogenen Bereich in Richtung niedriger Viskosität. Ein direkter Beweis konnte nicht geführt werden, da bei den Halbtönen von 85-100% bei 48 l/cm der homogene Bereich zwischen 28 und 58 mPas zu erwarten ist, jedoch nicht gezeigt werden kann. Bei 140 l/cm liegt der homogene Bereich vermutlich außerhalb der getesteten Fluidviskositäten.

6.3.2 Diskussion des Modells

Nach dem vorgestellten Modell für die Veränderung der Schichthomogenität mit der Viskosität verändert sich das entstehende Druckbild in Abhängigkeit von der Fluidviskosität. Die Entstehung von streifenförmigen Inhomogenitäten wird dabei durch eine niedrige Viskosität begünstigt, eine hohe Viskosität führt zu regelmäßigen Näpfchenstrukturen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Veränderung der Farbspaltungsart. Die beiden Klassen der Farbspaltung wurden bei Hübner [37] und Voß [39] beschrieben. Die erste Klasse der Farbspaltung ist die Filmspaltung. Dabei wird davon ausgegangen, dass vor der Spaltung zwischen den beteiligten Flächen ein geschlossener Fluidfilm vorliegt (siehe Kapitel 2.2.1). Auch im Tiefdruck kann es dazu kommen, dass in der Druckzone ein geschlossener Fluidfilm vorliegt und es zu einer Filmspaltung kommt. Bei einem niederviskosen Fluid ist es möglich, dass nach dem Rakelprozess die Stege mit Fluid überflutet werden und sich ein geschlossener Meniskus bildet. Begünstigt wird dies auch durch ein großes Schöpfvolumen und kleine Stege zwischen den Näpfchen. Die Folge einer solchen Filmspaltung sind Instabilitäten, die in den meisten Fällen zu streifenförmigen Inhomogenitäten in Druckrichtung führen. Bei Voß wird ein solches Streifenmuster gezeigt und auf Instabilitäten während der Filmspaltung zurückgeführt [39]. Die Theorie von Saffman-Taylor [40] zeigt die Abhängigkeit der entstehenden Wellenlänge der Inhomogenitäten von unterschiedlichen Parametern. Nach Voß [39] und Bornemann [23] drückt sich die Proportionalität der Wellenlängen nach Gleichung 6.8 aus:

$$\lambda_{ST} \sim \sqrt{\frac{\sigma * h^3}{\eta * v_s * X}} \quad \text{Gleichung 6.8}$$

Dabei entspricht η der Viskosität, v_s der Geschwindigkeit der Spaltung, h der Höhe des Meniskus, welche proportional zur Naßfilmdicke d_N ist, σ der Oberflächenspannung und X dem Abstand des Meniskus von dem Mittelpunkt der Zone, in der der Tiefdruckzylinder das Substrat berührt. Nach Bornemann [140] braucht die Oberflächenspannung eine bestimmte Zeit, um die entstandenen Störungen zu einer homogenen Schicht zu vergleichmäßigen. Diese Levelingzeit t ist vor allem von der Wellenlänge λ der Störungen und der Naßfilmdicke d_N abhängig und verhält sich nach Gleichung 6.9:

$$t \sim \frac{\eta * \lambda^4}{\sigma * d_N^3} \quad \text{Gleichung 6.9}$$

Um eine homogene Schicht zu erzeugen muss die Levelingzeit kleiner sein als die Trockenzeit der Schicht. Um den Einfluss der variierten Parameter auf die Levelingzeit zu untersuchen, wird die Gleichung 6.8 zur entstehenden Wellenlänge in die Gleichung 6.9 der Levelingzeit eingesetzt. Dabei entsteht, mit der Annahme $h \sim d_N$ folgender Zusammenhang:

$$t \sim \frac{d_N^3 * \sigma}{\eta * v_s^2 * X^2} \quad \text{Gleichung 6.10}$$

zur Viskosität ist. Das heißt, dass bei sinkender Viskosität die Schicht mehr Zeit benötigt, um eine Vergleichmäßigung herbeizuführen. Bei gleichbleibender Trockenzeit bedeutet dies, dass mehr Inhomogenitäten in der trockenen Schicht zurückbleiben. Dies bestätigt die vorher gezeigte Tendenz, dass die Schichthomogenität bei fallender Viskosität schlechter wird. Einen deutlich größeren Einfluss hat allerdings die Naßfilmdicke, die in dieser Untersuchung durch das Schöpfvolumen verändert wird.

Die hier gezeigte Erklärung für die Entstehung der Inhomogenitäten kann allerdings nur als Möglichkeit gelten, die Tendenz zu erklären. Für die Erstellung Gleichung 6.8 und Gleichung 6.9 wurden viele Vereinfachungen getroffen. Zur Anwendung der Gleichung 6.9 ist vor allem zu bemerken, dass diese eigentlich nur für Schichtdickenschwankungen gilt, die deutlich kleiner als die Schichtdicke sind, was bei den betrachteten Schichten nicht immer der Fall ist. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass der gesamte Vergleichmäßigungsvorgang in einem stationären Zustand stattfindet, also vor der eigentlichen Trocknung. Eine korrekte und quantitative Berechnung der Wellenlänge und der Levelingzeit würde deutlich komplexer ausfallen.

Bei zu hoher Viskosität findet wahrscheinlich eine Farbspaltung zweiter Klasse (nach Hübner [37], siehe Kapitel 2.2.1) statt, und es entstehen gleichmäßige Inhomogenitäten, die dem Raster auf der Druckform entsprechen. Diese Farbspaltungsart wird auch als Punktsplattung bezeichnet. Bei optimaler Rakelung befindet sich auf den Stegen zwischen den Näpfchen der Tiefdruckform nur so viel Fluid, wie für eine Gleitwirkung der Rakel notwendig ist. Bei der Farbübertragung wird nun das Fluid in den Näpfchen gespalten und ein Teil auf das Substrat übertragen. An den Kreuzungspunkten der Stege zwischen den Näpfchen befindet sich allerdings nur das Fluid, welches zur Schmierwirkung der Rakel benötigt wurde. Damit sich eine homogene Schicht bildet, müssen sich also die einzelnen Fluidvolumina zu einer Schicht

vereinen. Bei hoher Viskosität wird dafür mehr Kraft benötigt als bei niedriger Viskosität, da das höherviskose Fluid weniger fließfähig ist. Das heißt, eine hohe Viskosität begünstigt die Bildung einer Näpfchenstruktur im trockenen Film, wenn man von Einflüssen wie Diffusion oder Randlinieneffekten absieht. Die niedrigste mögliche Viskosität, bei der noch keine Näpfchenstruktur entsteht, kann durch die Parameter der Druckform beeinflusst werden. Eine Veränderung des Rasters in Richtung feinerer Raster bei gleichem Halbton hat den Effekt, dass das Napf-Steg-Verhältnis zwar konstant bleibt, die absolute Stegbreite jedoch geringer wird. So verringert sich der Abstand zwischen den mit Fluid gefüllten Näpfchen und eine gleichmäßige Schicht kann sich leichter bilden. Daher verschiebt sich die Viskositätsgrenze zur Bildung von Näpfchenstrukturen in Richtung höherer Viskosität. Eine Verringerung des Halbtons bei einer elektromechanischen Gravur hat zur Folge, dass die Tiefe der pyramidenförmigen Näpfchen verändert wird. So entstehen breitere Stege, also eine größere ungravierte Fläche bei allerdings verringertem Schöpfvolumen. So ist es für höherviskose Fluide schwieriger, eine homogene Fläche zu bilden und die Viskositätsgrenze, bei der sich Näpfchenstrukturen bilden, wird in Richtung niedriger Viskosität verschoben. Allerdings verschiebt sich dadurch auch der homogene Bereich in Richtung niedriger Viskosität, da durch die Veränderung des Schöpfvolumens dünnere Schichten entstehen, die weniger Tendenz zur Bildung von Streifen zeigen.

Mit beiden möglichen Farbspaltungsklassen ist es also möglich, homogene Flächen zu erhalten. Im einfachsten Fall treten keine Instabilitäten auf, und es findet eine stabile Filmspaltung statt, die zu einer homogenen Schicht führt. Die Bedingungen hierfür wurden von Voß [39] diskutiert. Im Fall dieser Untersuchung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Eintreten dieses Falls mit den vorliegenden Parametern kaum möglich ist. Bei einer Filmspaltung ist es also notwendig, dass die Instabilitäten, angetrieben durch die Oberflächenspannung, vergleichmäßig werden. Im Fall von Punktspaltung kann nur eine homogene Fläche entstehen, wenn die einzelnen übertragenen Fluidvolumina zu einer Schicht zusammenlaufen. Hierfür ist eine niedrige Viskosität von Vorteil oder ein kleiner Abstand zwischen den Näpfchen. Aus diesen beiden Bedingungen ergibt sich ein Viskositätsbereich, in dem es möglich ist, homogene Schichten zu drucken.

Die Anwendung der Theorie der beiden Farbspaltungsklassen bietet also eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Schichthomogenität und der charakteristischen Druckbilder bei sich verändernder Viskosität für Polystyrol in Toluol. Im folgenden Kapitel soll die Übertragbarkeit der gefundenen Zusammenhänge und Tendenzen auf ein anderes Fluid (PMMA in Anisol) und auf eine andere Druckmaschine überprüft werden.

6.4 Übertragbarkeit der Ergebnisse

Die Zusammenhänge zwischen den variierten Einflussparametern (Raster, Halbton, Viskosität) und der Schichthomogenität wurden in den vorherigen Kapiteln für Polystyrol in Toluol verdruckt auf einem RK Printing Proofer, untersucht. Ob und wie diese Zusammenhänge und das aufgestellte qualitative Druckprozessmodell für andere Fluide anwendbar sind, ist unklar. Daher werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Versuchsreihe mit PMMA in Anisol diskutiert und die Ergebnisse mit denen mit Polystyrol in Toluol verglichen. Der Vergleich der Schichtdickenmessungen wurde bereits im Kapitel 6.1 beschrieben. Anschließend werden Vergleichsversuche mit Polystyrol in Toluol auf einer anderen Druckmaschine vorgestellt. Dabei werden die Ergebnisse zu Schichtdicke und Schichthomogenität der Vergleichsversuche dargestellt und mit denen aus der Versuchsreihe mit dem RK Printing Proofer verglichen.

6.4.1 Übertragbarkeit auf ein anderes Fluid: PMMA in Anisol

Im Unterschied zu der vorher beschriebenen Versuchsreihe mit Polystyrol in Toluol wurden bei PMMA in Anisol drei verschiedene Viskositäten (30 – 60 – 100 mPas) eingestellt. Diese wurden durch eine bestimmte Feststoffkonzentration von PMMA mit drei verschiedenen durchschnittlichen Molmassen (120000 – 350000 – 996000 g/mol) erzeugt (siehe Kapitel 4.4). Als Lösemittel kam Anisol zum Einsatz, welches sich durch eine deutlich langsamere Verdunstung als das zuvor verwendete Toluol auszeichnet. Im funktionalen Drucken werden beide Lösemittel eingesetzt. Durch die Veränderung des Polymers auf PMMA ist es möglich, mit unterschiedlichen molaren Massen des selben Polymers identische Viskositäten zu erzeugen. Aufgrund der großen Menge an Versuchen wurde die Auswahl der Druckformen auf die Raster von 54, 60, 90, 100, 120, 140 l/cm beschränkt. Abbildung 6.17 zeigt die durchschnittliche Schichthomogenität, ausgedrückt durch den CV-Wert, aufgetragen über dem Schöpfvolumen der verwendeten Druckformen der beiden Versuchsreihen von PS und PMMA. In den Diagrammen ist die Viskosität der Fluide konstant gehalten. Um die Versuchsreihen vergleichen zu können, wurden die ähnlichsten Viskositäten aufgetragen. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Molmassen wurde nicht getroffen, daher sind bei PMMA pro Diagramm 90 Messwerte dargestellt. Insgesamt vier Messwerte mit einem CV-Wert über eins wurden als Ausreißer vernachlässigt.

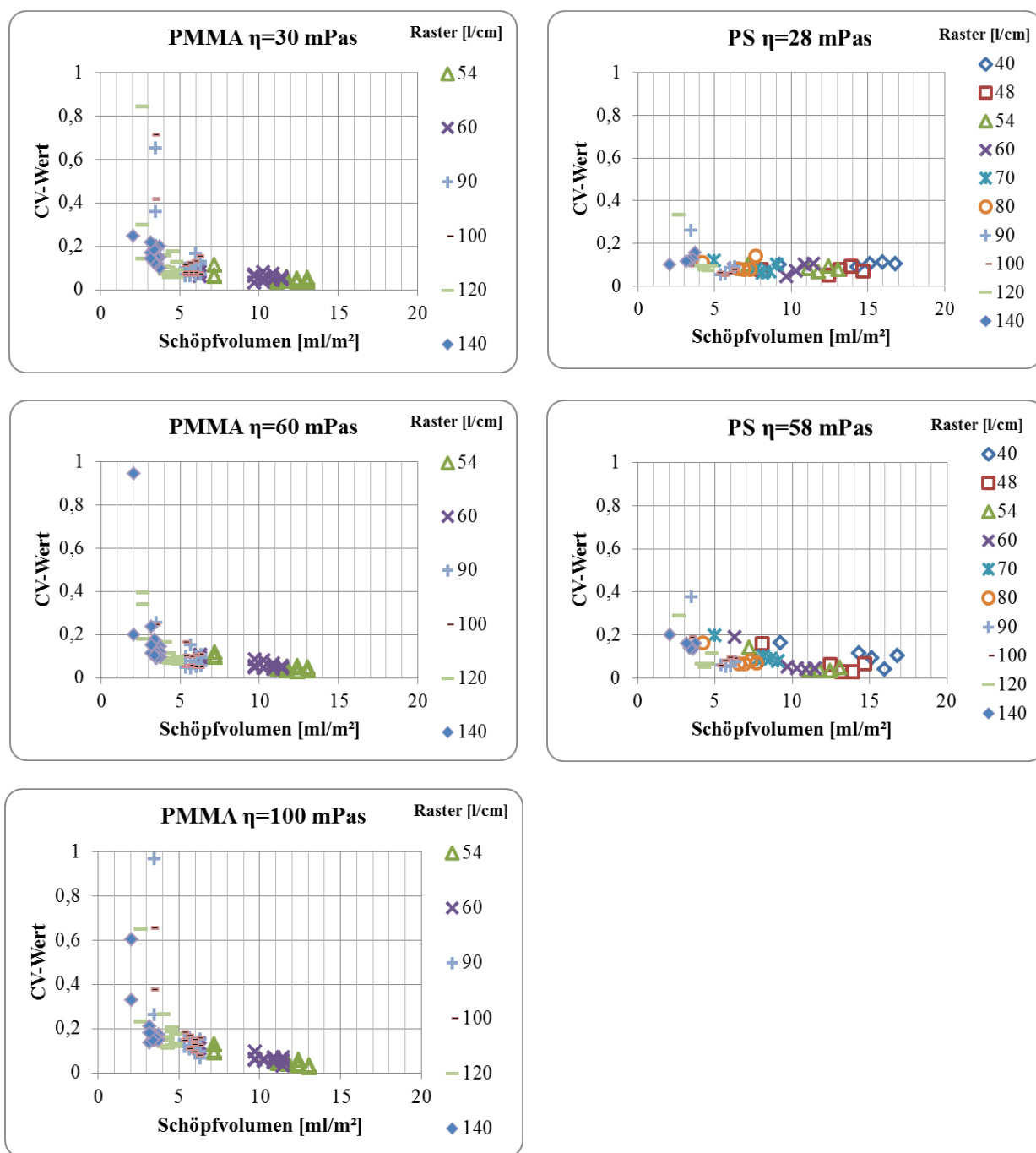


Abbildung 6.17: Vergleich zwischen den Versuchsreihen PMMA in Anisol und PS in Toluol. Aufgetragen ist der CV-Wert als Maß für die Schichthomogenität über dem Schöpfvolumen der Tiefdruckform.

Abbildung 6.17 zeigt, dass die CV-Werte von PMMA in Anisol und PS in Toluol in ähnlichen Bereichen liegen. Zusätzlich ist die Abhängigkeit vom Schöpfvolumen deutlicher zu erkennen, mit sinkendem Schöpfvolumen steigt der CV-Wert an. Das bedeutet, dass bei dünneren Schichten relativ größere Inhomogenitäten vorliegen als bei dickeren Schichten. Im direkten Vergleich zwischen PMMA in Anisol und PS in Toluol bei einer Viskosität von ca.

30 mPas zeigt sich, dass sich bei höheren Schöpfvolumina ($> 10 \text{ ml/m}^2$) bei PMMA in Anisol homogenere Schichten bilden. Bei kleinen Schöpfvolumina steigt der CV-Wert an und bleibt, bis auf wenige Ausreißer, im Bereich von PS in Toluol. Bei der Viskosität 60 mPas zeigt sich ein vergleichbarer Verlauf bei beiden Versuchsreihen.

In Abbildung 6.17 sind alle drei verwendeten Molmassen von PMMA eingetragen. Es ist erkennbar, dass die Ergebnisse kaum voneinander abweichen. Um identische Viskositäten mit den verschiedenen Molmassen zu erzeugen, mussten verschiedene Feststoffkonzentrationen verwendet werden. Weder der Einfluss dieser unterschiedlichen Konzentrationen, noch ein Einfluss der Molmasse von PMMA auf die Schichthomogenität konnte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Schichthomogenität von PMMA in Anisol wurden vom Autor in dieser Arbeit ähnlicher Weise bereits in einer Veröffentlichung beschrieben [141].

Auch in dieser Versuchsreihe ließen sich Fehlerstrukturen erkennen. Da diese jedoch hauptsächlich bei kleinen Schichtdicken auftraten, konnten sie in den meisten Fällen nur durch Anpassung des Kontrasts der Bilder sichtbar gemacht werden. Die Form der Instabilitäten schwankt zwischen streifenförmigen Strukturen oder einzelnen, nahezu isotropen Fehlerstrukturen. In sehr wenigen Fällen konnten Näpfchenstrukturen gefunden werden. Es lässt sich jedoch keine sichtbare Abhängigkeit der Fehlerstrukturen von den variierten Parametern Viskosität, Raster, Halbton und Molmasse feststellen. Anhand dieser Versuchsergebnisse kann das in Kapitel 6.3 entwickelte qualitative Druckprozessmodell für Polystyrol in Toluol weder widerlegt, noch bestätigt werden.

Der CV-Wert stellt die auf die Schichtdicke bezogenen Schichtdickenschwankungen dar. In Abbildung 6.18 ist nur die Standardabweichung der Schichtdicke s_d , berechnet nach Gleichung 5.9, von PMMA 120.000 g/mol, 60 mPas in Anisol über dem Schöpfvolumen aufgetragen. Zum Vergleich ist zusätzlich dieselbe Darstellung mit PS in Toluol mit 58 mPas gezeigt.

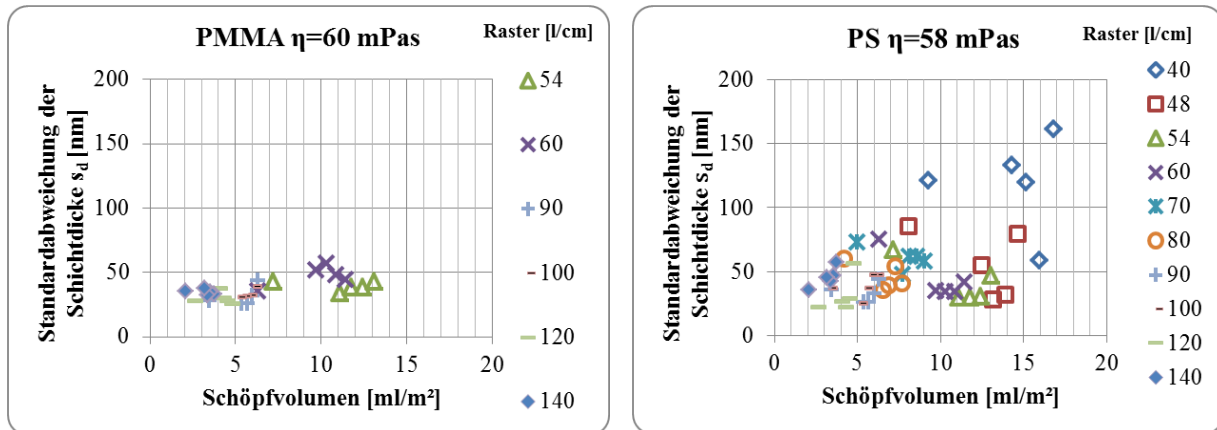


Abbildung 6.18: Standardabweichung der Schichtdicke s_d als Maß für die Schichtdickenschwankungen, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Die beiden Versuchsreihen PMMA in Anisol und PS in Toluol sind zum Vergleich bei ähnlichen Viskositäten aufgetragen. Im linken Diagramm sind nur die Ergebnisse mit der Molmasse 120.000 g/mol gezeigt.

Anhand von Abbildung 6.18 ist klar erkennbar, dass im Gegensatz zu PS in Toluol bei PMMA in Anisol kaum eine Abhängigkeit zwischen der Standardabweichung der Schichtdicke und dem Schöpfvolumen vorliegt. Da das Schöpfvolumen auch nahezu proportional zur Schichtdicke ist (siehe Kapitel 6.1.2), bedeutet dies, dass bei PMMA in Anisol kaum eine Veränderung der absoluten Schichtdickenschwankung mit der Schichtdicke zu erkennen ist. Da allerdings bei der Bildung des CV-Wertes die Standardabweichung der Schichtdicke auf die Schichtdicke bezogen wird, ergeben sich bei kleinen Schichtdicken größere CV-Werte als bei großen Schichtdicken. Dies stellt einen Unterschied zu PS in Toluol dar, bei dem sich mit steigender Schichtdicke auch die Schichtdickenschwankungen vergrößern. Die Ergebnisse für die anderen PMMA-Formulierungen bestätigen diese Tendenz, die entsprechenden Diagramme sind im Anhang dargestellt.

Einige der hohen CV-Werte können auch aufgrund von Fehlern bei der Durchlichtmessung entstanden sein. Bei kleinen Schöpfvolumina hat sich gezeigt, dass einige Abweichungen der Schichtdicke zum sonst linearen Trend der Schichtdicken über dem Schöpfvolumen entstanden sind. Diese können auf die Grenzen des Messverfahrens zurückgeführt werden, welches vor allem bei kleinen Schichtdicken stark anfällig gegen Einflüsse wie Interferenzstreifen ist. Da sich der CV-Wert aus der Standardabweichung und der mittleren Schichtdicke berechnet, kann hier ein Messfehler bei der Schichtdicke zu großen Abweichungen im CV-Wert führen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss vor allem das verwendete Lösemittel beachtet werden. Der große Unterschied zwischen den Lösemitteln Toluol und Anisol ist deren Verdunstungsgeschwindigkeit. Als Maß für die Verdunstungsgeschwindigkeit eines Fluids kann dessen Dampfdruck verwendet werden. Je höher dieser ist, desto stärker ist das Fluid bestrebt, in den gasförmigen Zustand überzugehen. Der Dampfdruck von Toluol liegt fast eine Größenordnung über dem von Anisol, es ist somit deutlich flüchtiger und die Schichten trocknen schneller (siehe Kapitel 4.4).

Dies scheint auch der Grund zu sein, dass trotz der höheren Viskosität der PMMA-Formulierungen kaum Näpfchenstrukturen sichtbar werden. Durch die langsamere Verdunstung steigt die Zeit an, in der sich eine inhomogene Schicht vergleichmäßigen kann. Auch streifenförmige Inhomogenitäten, die von einer instabilen Filmspaltung stammen, können daher weitgehend vergleichmäßigt werden. Da, im Gegensatz zu PS in Toluol, kaum eine Abhängigkeit der absoluten Schichtdickenschwankungen von der Schichtdicke vorliegt, könnte eine anderer Mechanismus zu den Inhomogenitäten führen, die bei PMMA in Anisol gemessen wurden. Diese Frage wird in dieser Arbeit nicht geklärt und kann als Ansatzpunkt für weitere Forschung gesehen werden.

Es lässt sich also feststellen, dass die CV-Werte bei PMMA in Anisol in einem sehr ähnlichen Bereich liegen, wie bei PS in Toluol. Jedoch findet sich kaum eine Abhängigkeit der absoluten Schichtdickenschwankungen von dem Schöpfvolumen, und der CV-Wert steigt bei geringen Schöpfvolumina an. Zusätzlich konnten keine Abhängigkeiten der Schichthomogenität von der Molmasse festgestellt werden. Eine Veränderung mit der Viskosität ist auch kaum zu erkennen. Die Kategorisierung der Fehlerbilder, wie sie bei PS in Toluol durchgeführt wurde, konnte für PMMA in Anisol nicht genau übernommen werden. Daher konnte das für Polystyrol in Toluol entwickelte qualitative Druckprozessmodell nicht angewendet und die Abhängigkeit der Schichthomogenität von den variierten Parametern nicht nachgewiesen werden. Die Auswertung der absoluten Schichtdicke erbrachte jedoch vergleichbare Ergebnisse zwischen den beiden Versuchsreihen (siehe Kapitel 6.1). Im folgenden Abschnitt werden daher die Versuchsergebnisse von Polystyrol in Toluol, die mit dem RK Printing Proofer erzielt wurden, mit Ergebnissen aus Druckversuchen mit einer anderen Druckmaschine verglichen.

6.4.2 Übertragbarkeit auf andere Druckmaschinen

Schlechte Reproduzierbarkeit der Maschineneinstellungen, zu geringe Druckgeschwindigkeiten und schlechte Verfügbarkeit der Druckformen sind allgemeine

Probleme von Probedruckmaschinen. Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen und um über eine Maschine zu verfügen, die die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Produktionsmaschinen vereinfacht, wurde am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren unter der Leitung von Herrn Thieme eine vollständige Neukonstruktion einer Probedruckmaschine vorgenommen. Mit Hilfe von zwei studentischen Arbeiten ([142], [143]) wurden der mechanische Aufbau und die Regelung der Maschine entwickelt. Ein Bild des verwendeten Prototypen ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

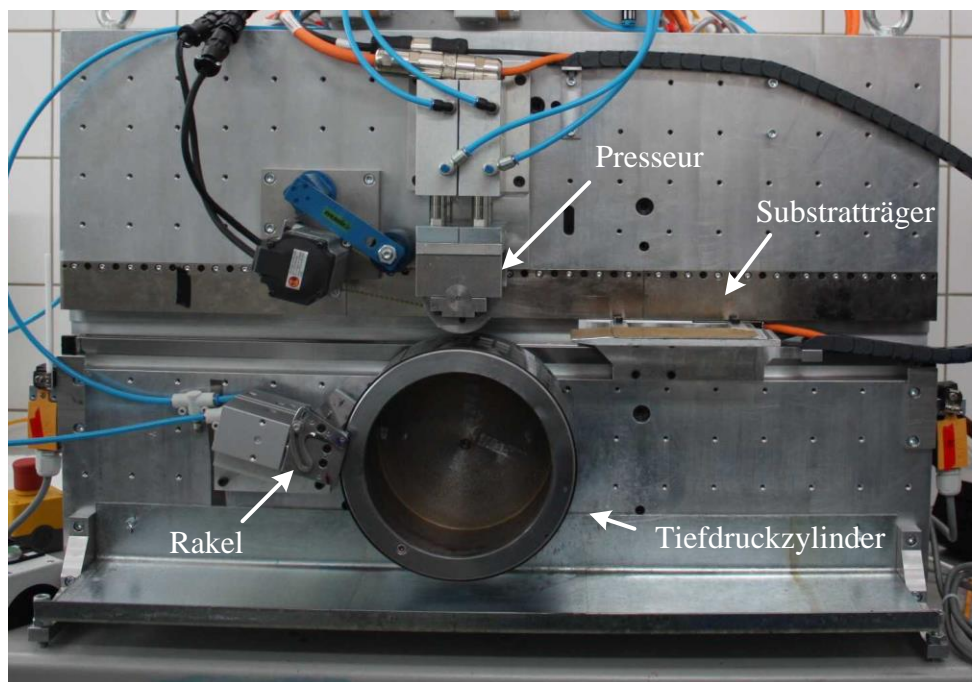


Abbildung 6.19: Aufbau des Super Proofer. Das Substrat wird, auf einen Substratträger montiert, zwischen Tiefdruckzylinder und Presseur hindurchgeführt.

Der prinzipielle Aufbau des Super Proofers unterscheidet sich deutlich von dem des RK Printing Proofers. Die Zylinder sind einseitig gelagert, um eine gute Bedienbarkeit zu gewährleisten. Das Substrat wird auf einem Substratträger montiert und angetrieben von einem Linearmotor in die Druckzone gefördert. Der Presseur und der Tiefdruckzylinder sind angetrieben und synchronisiert, so dass ohne oder mit definiertem Schlupf zwischen Substrat und Tiefdruckzylinder gedruckt werden kann. Die Anstellung der Rakel und des Presseurs erfolgen pneumatisch. Der Tiefdruckzylinder ist mit einem Sleeve-System ausgestattet, das einen einfachen Druckformwechsel ermöglicht. Auf der Druckform sind 4 Motive untergebracht. Die Druckgeschwindigkeit der Maschine ist mit bis zu 5 m/s angegeben, was eine Vergleichbarkeit mit Produktionsmaschinen ermöglicht. Um die Druckversuche möglichst vergleichbar mit den Versuchen am RK Printing Proofer zu gestalten, wurde mit

derselben Druckgeschwindigkeit von 0,8 m/s gedruckt. In der Tabelle 6.2 sind die technischen Daten der beiden verwendeten Druckmaschinen gegenübergestellt.

Tabelle 6.2: Wichtige technische Daten des RK Printing Proofers im Vergleich zum Super-Proofers.

Maschine	Druckgeschwindigkeit [m/s]	Durchmesser Übertragungszyylinder	Bedruckbare Fläche [mm]
RK Printing Proofer	ca. 0,15-0,8	Presseur: 75 mm	160*95
Super Proofer	0,3-5	Tiefdruckzylinder: 180 mm	4x je 140*40

Da beim RK Printing Proofer keine direkte Einstellung der Rakel- und Druckkraft möglich ist, konnten hier keine vergleichbaren Maschinenparameter verwendet werden. Die Rakelkraft beim Super Proofer betrug 0,3 N/mm, die Druckkraft wurde auf 8 N/mm konstant gehalten. Diese Werte stellen die Standardeinstellung für diese Druckmaschine dar. Die verwendete Druckform wurde mit ähnlichen Parametern wie die am RK Printing Proofer gebrauchten Druckformen ausgewählt. Genau wie bei den Hauptversuchen wurden eine elektromechanisch gravierte Druckform mit Raster von 40-140 l/cm benutzt. Die Druckform wurde nach dem im Kapitel 3.3.1 vorgestellten Messverfahren vermessen und die Schöpfungsvolumina der einzelnen Testfelder bestimmt. Die drei Halbtöne von 60%, 80% und 100% wichen leider vom bestellten Wert ab. Die Messung ergab Halbtonwerte von durchschnittlich 42% und 62%, bezogen auf das 100%-Feld. Aus dem Druckformlayout ergaben sich 30 verschiedene Testfelder, die direkt auf einem Substrat gedruckt werden konnten. Die Testfelder wurden, wie im Kapitel 5.1 dargestellt, zugeschnitten, die ausgewertete Fläche betrug ca. 7x7 mm². Eine optische Abmusterung bestimmte die charakteristischen Druckbilder der gedruckten Testfelder nach Abbildung 6.11. In den folgenden Unterkapiteln werden die Versuchsergebnisse von Polystyrol in Toluol auf dem RK Printing Proofer mit denen des Super-Proofers verglichen, wobei die Vergleichsversuche nur mit den Viskositäten 5, 19 und 58 mPas stattfanden. Zuerst werden die Ergebnisse der Schichtdickenauswertung nach Kapitel 5.3 betrachtet, danach wird ein Vergleich der ausgewerteten Schichthomogenität durchgeführt.

6.4.2.1 Vergleich der Schichtdicken

Die mit dem Super Proofer hergestellten Testfelder wurden nach der in Kapitel 5.3 eingeführten Messmethode für die Schichtdicke vermessen. Diese Ergebnisse wurden mit

denen aus der Versuchsreihe mit dem RK Printing Proofer verglichen. In Abbildung 6.20 sind die Schichtdicken von Polystyrol in Toluol mit den Viskositäten 5, 19 und 58 mPas aus den Versuchsreihen mit dem Super Proofer und dem RK Printing Proofer über dem Schöpfvolumen aufgetragen.

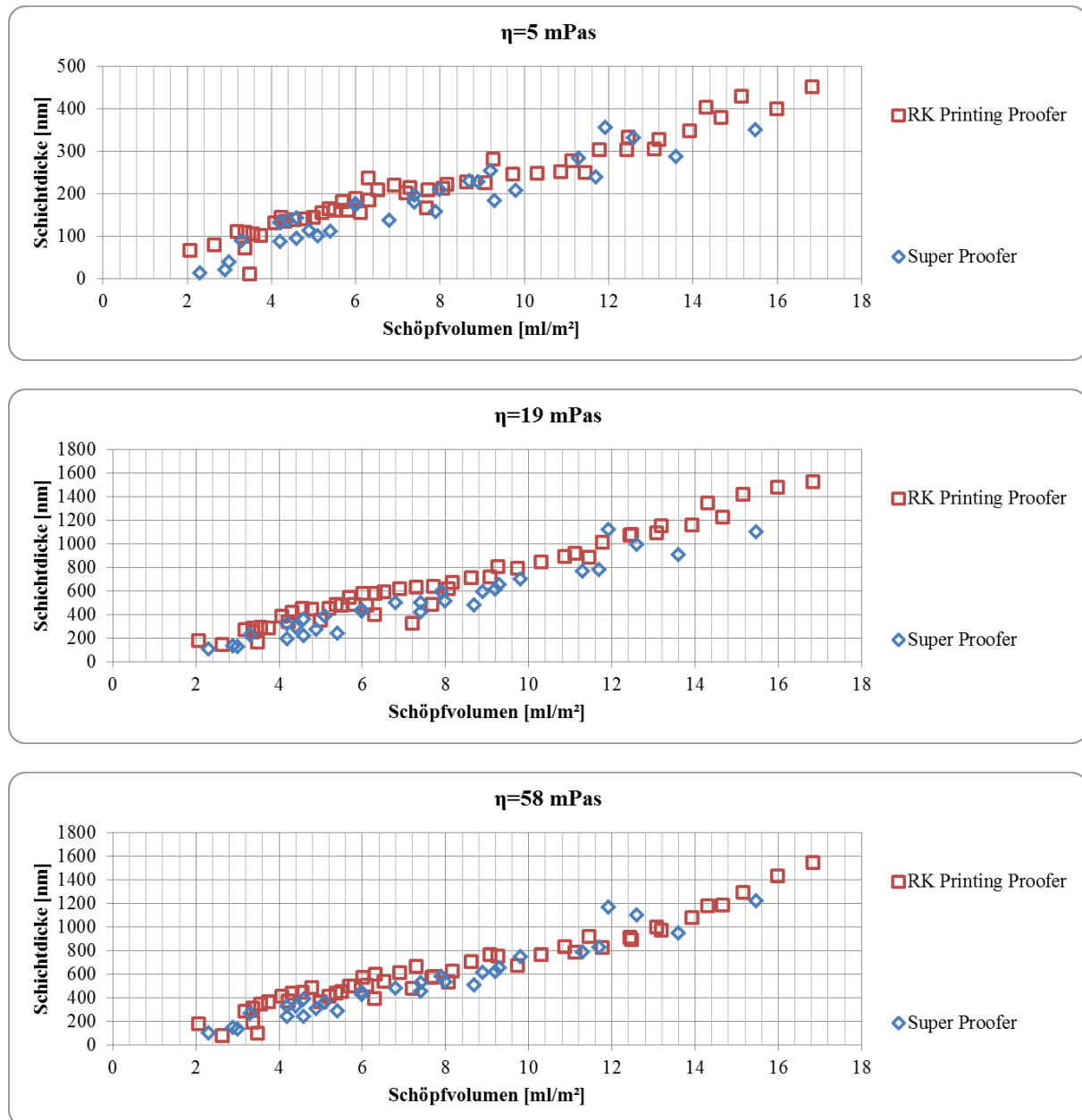


Abbildung 6.20: Vergleich der Schichtdicken von Polystyrol in Toluol hergestellt, mit dem Super Proofer und dem RK Printing Proofer.

Anhand von Abbildung 6.20 lässt sich darstellen, dass der Verlauf der Schichtdicke über dem Schöpfvolumen der beiden Versuchsreihen vergleichbar ist. Bei den mit dem Super Proofer

hergestellten Feldern ist eine etwas stärkere Streuung der Messwerte vorhanden, die Schichtdicken sind an einigen Stellen etwas geringer als bei den mit dem RK Printing Proofer hergestellten Schichten. Es zeigt sich also, dass für Polystyrol in Toluol mit ähnlichen Versuchsparametern auch auf unterschiedlichen Maschinen vergleichbare Schichtdicken erzeugt werden können. In Abbildung 6.21 ist das nach Gleichung 6.3 berechnete Übertragungsverhältnis von den Versuchsreihen auf dem Super Proofer und dem RK Printing Proofer über dem Schöpfvolumen dargestellt.

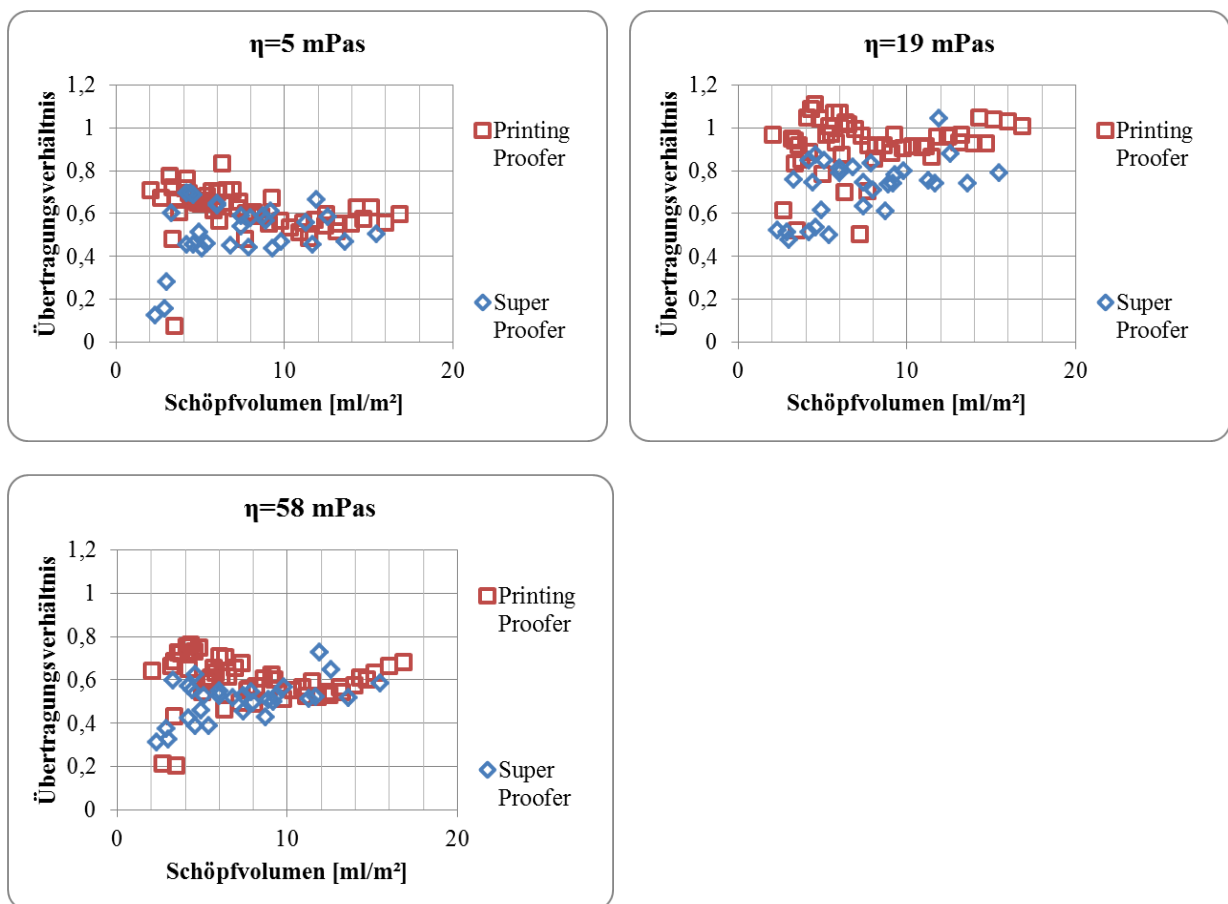


Abbildung 6.21: Vergleich der Übertragungsverhältnisse von Polystyrol in Toluol, hergestellt mit dem RK Printing Proofer und dem Super Proofer.

Die aus den Schichtdicken der beiden Versuchsreihen berechneten Übertragungsverhältnisse liegen in ähnlichen Bereichen. Es zeigt sich, dass bei den Versuchen mit dem Super Proofer bei kleinen Schöpfvolumina einige etwas geringere Übertragungsverhältnisse entstehen als bei hohen Schöpfvolumina. Diese Tendenz zeigt sich jedoch auch bei den mit dem RK Printing Proofer hergestellten Proben. Diese Abweichungen können möglicherweise von Messfehlern bei der Messung von kleinen Schichtdicken stammen. Bei 19 mPas zeigen sich die größten Übertragungsverhältnisse, was mit den Versuchen mit dem RK Printing Proofer

übereinstimmt. Der Grund hierfür kann in der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten gefunden werden, da bei dieser Fluidformulierung der größte Fehler in der Approximation auftrat (siehe Tabelle 6.1).

Die Schichtdicken und Übertragungsverhältnisse der Versuchsreihen mit Polystyrol in Toluol auf dem RK Printing Proofer und dem Super Proofer sind also vergleichbar. Von großem Interesse ist jedoch auch, wie sich die Schichthomogenität der mit den unterschiedlichen Probedruckmaschinen hergestellten Testfelder verhält. Dies wird im folgenden Unterkapitel diskutiert.

6.4.2.2 Vergleich der Schichthomogenität

Zum Vergleich der Schichthomogenität der Versuchsreihen auf dem Super Proofer und dem RK Printing Proofer ist in der Abbildung 6.22 der CV-Wert über dem Schöpfvolumen aller gedruckten Testfelder aufgetragen. In der linken Spalte sind die Ergebnisse mit dem Super Proofer gezeigt, in der rechten Spalte stehen die Diagramme der Ergebnisse mit dem RK Printing Proofer (aus Abbildung 6.7). In jedem Diagramm ist die Viskosität konstant gehalten. Ein Wert von $CV > 1$ wird in dieser Darstellung vernachlässigt.

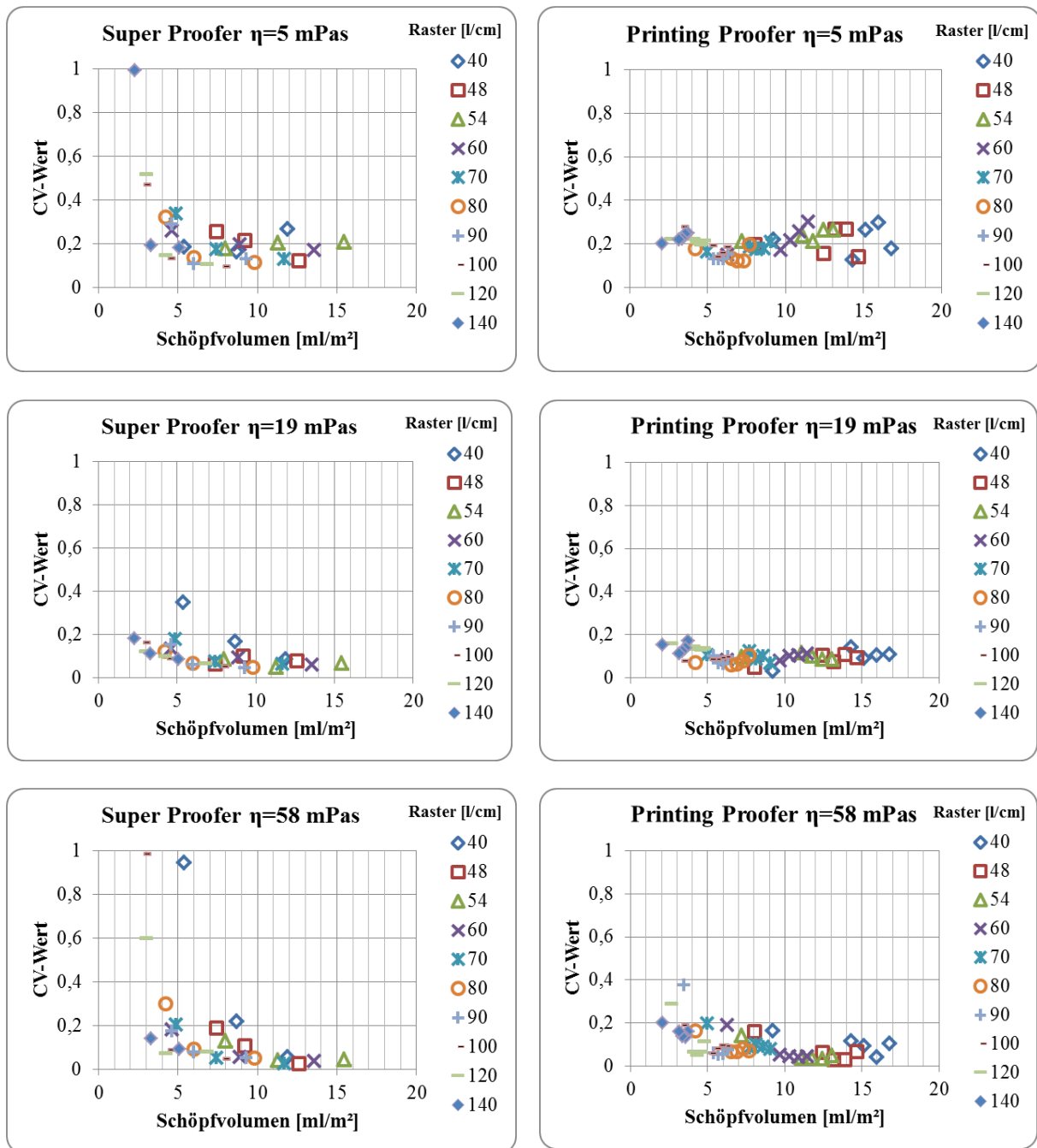


Abbildung 6.22: Vergleich der Schichthomogenität zwischen den Versuchen mit dem Super Proofer (links) und dem RK Printing Proofer (rechts). Aufgetragen ist der CV-Wert über den Schöpfvolumen aller mit Polystyrol in Toluol gedruckten Testfelder.

Es zeigt sich, dass die CV-Werte der mit beiden Maschinen gedruckten Testfelder in einem ähnlichen Bereich liegen. Ein Anstieg des CV-Wertes bei geringem Schöpfvolumen ist bei den Viskositäten 19 und 58 mPas zu beobachten.

Im Gegensatz zu den Druckformen, die bei den Versuchen mit dem RK Printing Proofer verwendet wurden, kamen bei den Versuchen mit dem Super Proofer nur drei Halbtöne zum Einsatz, welche stark voneinander abweichen (42%, 62%, 100%). Durch die Verwendung von kleinen Halbtonwerten kommt es deutlicher zur Bildung einer Näpfchenstruktur als bei den Versuchen mit dem Printing Proofer. In Abbildung 6.23 sind die CV-Werte über dem Schöpfvolumen der Viskositäten 19 und 58 mPas, hergestellt mit dem Super Proofer, aufgetragen. Dabei sind die einzelnen Punkte mit den charakteristischen Druckbildern aus der optischen Abmusterung gekennzeichnet.

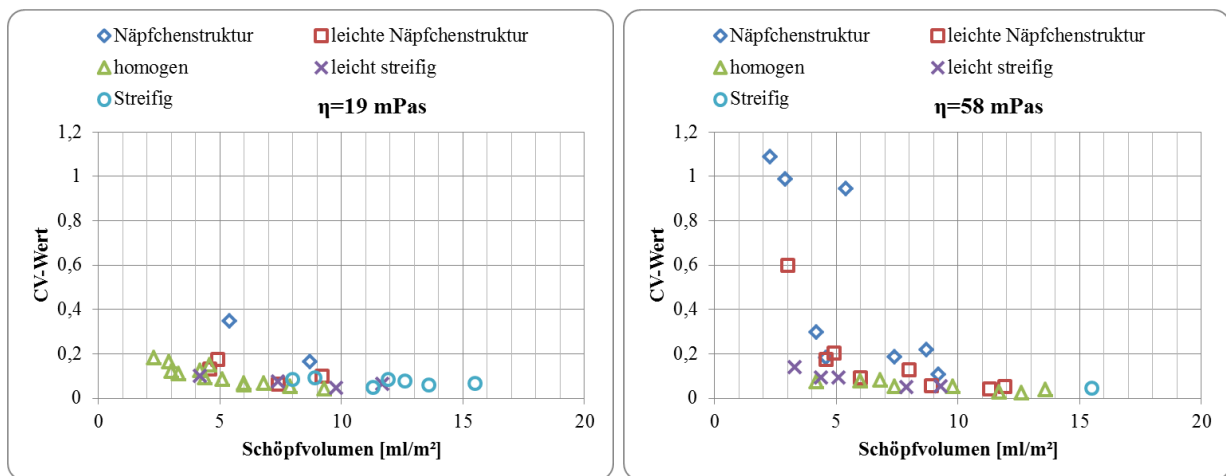


Abbildung 6.23: CV-Werte von Polystyrol in Toluol mit 19 und 58 mPas, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Die charakteristischen Druckbilder der einzelnen Testfelder sind als unterschiedliche Marker der einzelnen Datenpunkte gekennzeichnet.

Anhand von Abbildung 6.23 lässt sich zeigen, dass die hohen CV-Werte bei kleinen Schöpfvolumina bei 19 mPas von einer Näpfchenstruktur stammen, bei 58 mPas stammen alle hohen CV-Werte von einer Näpfchenstruktur. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit dem RK Printing Proofer führen bei den Versuchen mit dem Super Proofer also die kleineren verwendeten Halbtöne zu hohen CV-Werten. Diese liegen höher als die CV-Werte für die streifenförmigen Inhomogenitäten. Die Bildung von streifenförmigen Inhomogenitäten findet auch statt, die entstehenden CV-Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei den Versuchen mit dem RK Printing Proofer. Bei 19 mPas kommt es zusätzlich dazu, dass als homogen gekennzeichnete Felder bei kleinen Schöpfvolumina hohe CV-Werte aufweisen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass bei der optischen Abmusterung die subjektive Wahrnehmung eine Rolle spielt und kleine Abweichung nicht gut erkannt werden können.

Mit den Daten der optischen Abmusterung und den CV-Werten kann es möglich sein, dass das im Kapitel 6.3 beschriebene qualitative Druckprozessmodell anwendbar ist. Im folgenden

Kapitel wird diskutiert, inwieweit die bei den Versuchen mit dem RK Printing Proofer gefundenen Zusammenhänge (siehe Kapitel 6.3.1) sich bei den Versuchen mit dem Super Proofer wiederfinden und ob sich die Versuchsdaten mit dem qualitativen Druckprozessmodell beschreiben lassen.

6.4.2.3 Anwendung des qualitativen Druckprozessmodells

Das qualitative Druckprozessmodell beschreibt die Veränderung der Schichthomogenität mit der Viskosität von gedrucktem Polystyrol in Toluol. Danach bildet der CV-Wert mit steigender Viskosität einen minimalen Bereich und steigt danach wieder an. Dieser Verlauf ergibt sich aus der Veränderung des Druckbildes von streifenförmigen Inhomogenitäten über eine nahezu homogene Fläche zu einer regelmäßigen Näpfchenstruktur.

In Abbildung 6.24 ist der CV-Wert und die Bewertung der Druckbilder über der Viskosität dargestellt. Die linke Spalte zeigt das Raster 54 l/cm, die rechte Spalte 140 l/cm, die einzelnen Halbtöne sind als verschiedene Marker dargestellt.

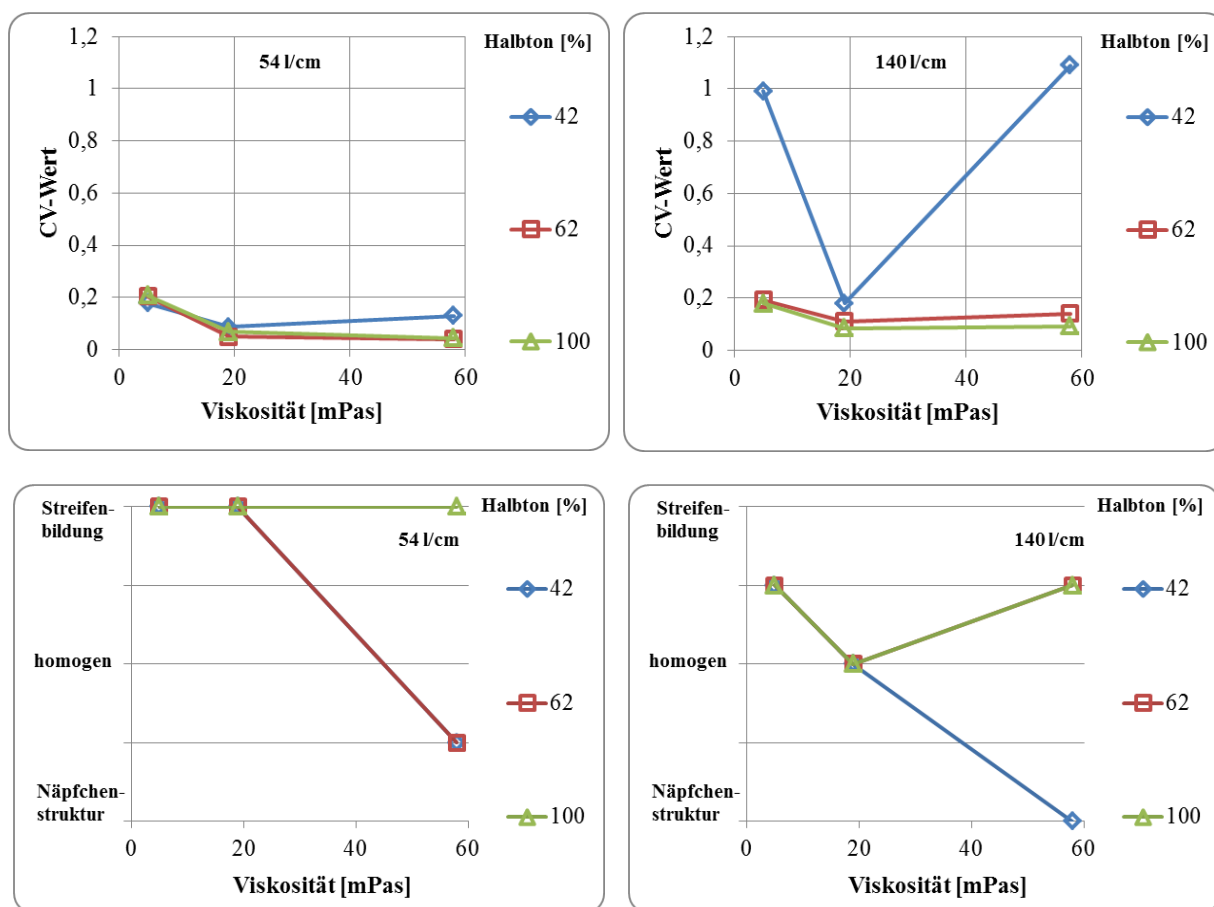


Abbildung 6.24: CV-Wert und die Bewertung der Druckbilder über der Viskosität. Die linke Spalte zeigt das Raster 54 l/cm, die rechte Spalte 140 l/cm, die einzelnen Halbtöne sind als verschiedene Marker dargestellt.

Die Kurven in Abbildung 6.24 zeigen den charakteristischen Verlauf, wie er im qualitativen Druckprozessmodell beschrieben wurde. Es wurden nur drei unterschiedliche Viskositäten verwendet, daher ist das Minimum des CV-Wertes in den Kurven nicht immer sichtbar. Durch die Bewertung der Druckbilder lässt sich der Verlauf jedoch nachvollziehen. Bei 54 l/cm zeigen alle Halbtöne bei der kleinsten Viskosität streifenförmige Inhomogenitäten, das 100%-Feld zeigt über alle Viskositäten hinweg dieses Druckbild. Nach dem qualitativen Druckprozessmodell wird davon ausgegangen, dass ein homogenes Druckbild mit noch höherer Viskosität erzeugt werden kann. Beide anderen Halbtöne zeigen zwischen den Viskositäten 19 und 58 mPas einen Übergang von streifenförmigen Inhomogenitäten zu einer Näpfchenstruktur. Bei 140 l/cm zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, wobei die Felder 100% und 62% bei 19 mPas ein nahezu homogene Schicht aufweisen. Da der CV-Wert sich jedoch zwischen 19 und 58 mPas kaum verändert und kein Übergang zu einer Näpfchenstruktur erkennbar ist, scheint sich der Bereich, in dem nahezu homogene Schichten erzeugt werden können, über den gesamten Viskositätsbereich auszudehnen. Bei einem Halbton von 42%

zeigt sich bei einer Viskosität von 19 mPas eine homogene Schicht und bei 58 mPas eine Näpfchenstruktur.

Die in Abbildung 6.24 gezeigten Ergebnisse der Auswertung der Druckversuche mit dem Super Proofer zeigen ähnliche Zusammenhänge wie die Ergebnisse mit dem RK Printing Proofer. Es ergibt sich zusätzlich, dass der geringste Halbtonwert von 42% einen deutlich größeren Bereich von CV-Werten zur Folge hat. Im Fall der dargestellten Raster hat sich allerdings nur kaum ein Unterschied zwischen den 62% und 100%-Feldern ergeben. Das qualitative Druckprozessmodell für Polystyrol in Toluol ist somit auch für die Versuche mit dem Super Proofer anwendbar. Der Einfluss der Parameter Raster und Halbton kann in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen mit dem RK Printing Proofer beschrieben werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss von Druckform und Fluidviskosität auf die Schichtdicke und Schichthomogenität von im Tiefdruck hergestellten Polymerschichten untersucht worden. Im funktionalen Drucken sind absolute Schichtdicke und die Schichtdickenschwankungen wichtige Faktoren für die Funktionalität und Performance von Devices. Da sich vor allem der Tiefdruck zu Herstellung von dünnen, homogenen Schichten aus niederviskosen Fluiden eignet, ist die Kenntnis von Einflussparametern auf die Schichtdicke und Schichthomogenität von großem Interesse.

In der Untersuchung wurden elektromechanisch gravierte Druckformen verwendet, bei denen Raster und Halbton variiert wurden, was unterschiedliche Schöpfvolumina zur Folge hat. Da das Schöpfvolumen als ein wichtiger Einflussparameter anzusehen ist, wurden das Näpfchenvolumen der verwendeten Gravuren mit einem sehr exakten und neuartigen Verfahren vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen ließen den Schluss zu, dass für eine wissenschaftliche Untersuchung eine Vermessung der Gravuren unerlässlich ist, da deutliche Abweichungen von den Herstellerangaben auftraten. Da das Fluid als weiterer Einflussparameter betrachtet wurde, ist eine ausführliche Fluidcharakterisierung durchgeführt worden. Grundlagen und Messmethoden von Viskosität und Oberflächenspannung wurden beschrieben und an den verwendeten Fluidformulierungen durchgeführt. Die Untersuchung des Einflusses der Viskosität bedingt, dass möglichst viele weitere Fluidparameter konstant gehalten werden. Daher wurden Polymerlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen verwendet, die nahezu gleichbleibende Oberflächenspannungen aufwiesen.

Für die Auswertung der Schichtdicke und Schichthomogenität wurden Messmethoden entwickelt, die schnelle und großflächige Charakterisierungen von gedruckten Schichten ermöglichen. Als Messsystem diente ein handelsüblicher Flachbettscanner, der die gedruckten Schichten im Durchlichtmodus digitalisiert hat. Aus diesen digitalen Daten (Graustufenwerte) konnte die Schichtdicke und Schichthomogenität über deren Absorptionsverhalten bestimmt werden. Für die Berechnung der Schichthomogenität ist ein Homogenitätsparameter (CV-Wert) eingeführt worden, mit dem sich gedruckte Schichten von unterschiedlicher Schichtdicke und Schichthomogenität vergleichen lassen, ohne dass die Kenntnis weiterer Materialparameter erforderlich ist. Durch Kalibration der Messmethode auf die Absorptionseigenschaften der gedruckten Schichten mit Hilfe von Referenzproben konnten auch absolute Schichtdicken bestimmt werden.

Bei den beiden verwendeten funktionalen Fluiden (Polystyrol in Toluol und PMMA in Anisol) ließen sich Schichtdicken in einem großen Bereich bestimmen. Im Fall von inhomogenen Proben war die Schichtdickenmessung mit dem Scanner effektiver und genauer als mit einem Interferometer. Die berechneten Übertragungsverhältnisse bestätigten diese Vermutung, und in vielen Fällen konnten Übertragungsverhältnisse in den erwarteten Bereichen bestimmt werden. Für Polystyrol in Toluol wurde der Einfluss des Schöpfvolumens, des Halbttons und des Rasters der Druckform sowie der Fluidviskosität auf die Schichthomogenität untersucht. Es hat sich gezeigt, dass bei geringeren Viskositäten ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den Schichtdickenschwankungen und der Schichtdicke vorliegt. Bei der Betrachtung der Schichthomogenität, bei der die Schichtdickenschwankungen auf die Schichtdicke normiert sind, zeigt sich also ein nahezu konstanter Verlauf. Inhomogenere Schichten entstehen vor allem bei niedrigen Viskositäten und hohem Schöpfvolumen und bei höheren Viskositäten und geringen Halbtönen. Die Art der Inhomogenitäten unterscheidet sich in beiden Fällen. Im ersten Fall sind streifenförmige Inhomogenitäten in Druckrichtung erkennbar, im zweiten Fall regelmäßige Inhomogenitäten, die durch die Näpfchenstruktur der Druckform bedingt sind. Bei der Untersuchung der Bildung dieser charakteristischen Druckbilder entstand ein qualitatives Druckprozessmodell, welches den Verlauf des CV-Wertes, als Maß für die Schichthomogenität, über der Fluidviskosität unter Berücksichtigung der charakteristischen Druckbilder, beschreibt. Danach beginnt der Verlauf des CV-Wertes bei geringen Viskositäten bei hohen Werten, was für eine inhomogene Schicht steht. Als charakteristische Druckbilder treten ausschließlich streifenförmige Inhomogenitäten auf. Bei Erhöhung der Viskosität bildet der CV-Wert ein Minimum. In diesem Parameterbereich können die homogensten Schichten erzeugt werden. Bei weiterer Erhöhung der Viskosität steigt der CV-Wert wieder an. Dieser Anstieg wird durch die Bildung einer Näpfchenstruktur im Druckbild ausgelöst. Die Lage des homogenen Bereichs verschiebt sich bei Veränderung der Druckformparameter Raster und Halbtton. Erklärt werden kann das Modell anhand von zwei verschiedenen, vorherrschenden Farbspaltungsklassen. Im Fall der streifenförmigen Inhomogenitäten wird von einer instabilen Filmspaltung ausgegangen, wodurch regelmäßige Streifen in Druckrichtung entstehen. Im Fall der sich bildenden Näpfchenstruktur wird von einer Punktspaltung ausgegangen, was bei unzureichender Vergleichmäßigung der Schicht zu regelmäßigen Inhomogenitäten in der trockenen Schicht führt.

Durch die Vermessung einer gedruckten Schicht mit einem Scanner ist mit der Bildung des CV-Wertes eine Bestimmung der durchschnittlichen Schichthomogenität möglich. Dadurch kann die Verwendbarkeit der Schicht in einem Device untersucht werden. Durch eine zusätzliche Betrachtung der charakteristischen Druckbilder kann, mit Hilfe des qualitativen Druckprozessmodells, eine Optimierung der Druckformparameter oder der Fluidviskosität

durchgeführt werden, um eine homogene Schicht zu erzeugen. Bei dem verwendeten Fluid Polystyrol in Toluol wurde dies nachgewiesen. Bei der Verwendung von PMMA in Anisol, welches sich durch eine deutlich langsamere Verdunstung auszeichnet, konnten die angesprochenen charakteristischen Druckbilder nicht gefunden werden. Tests mit Fluiden ähnlicher Verdunstungsgeschwindigkeit könnten Aufschluss darüber geben, unter welchen Bedingungen das qualitative Druckprozessmodell und die gefundenen Zusammenhänge anwendbar sind. Druckversuche auf einer zweiten Probedruckmaschine zeigten ähnliche Ergebnisse der Schichtdickenmessung, sowie eine Anwendbarkeit des qualitativen Druckprozessmodells.

Das verwendete Verfahren der Messung der Absorption von gedruckten Schichten mit einer Durchlichtmessung bietet die Möglichkeit einer Inline-Anwendung. Mit entsprechender Kameratechnik und Anwendung der vorgestellten Messmethoden könnte die Schichtdicke und Schichthomogenität direkt innerhalb einer Produktionsmaschine vermessen werden. Dadurch könnte eine effektive Prozessregelung realisiert werden. Zusätzlich ermöglicht die vorgestellte Fehlererkennung eine einfache Identifikation von Defekten oder Verunreinigungen in der Schicht. Zur Identifikation der charakteristischen Druckbilder wurde in dieser Arbeit eine optische Abmusterung verwendet. Eine Automatisierung dessen wäre auch möglich. Ein Anisotropie-Parameter, wie er von Michels [24] verwendet wird, käme dafür infrage. Eine Alternative wäre die Verwendung einer Fourier-Analyse der Bilder zur Bestimmung der charakteristischen Wellenlängen. Ein Vergleich dieser Wellenlängen mit der Rasterung der Druckform könnte Aufschluss darüber geben, welche Form der Inhomogenitäten vorliegt und welche Veränderungen am Prozess vorgenommen werden müssen. Für zukünftige Forschungen bietet sich auch die Analyse weiterer Einflussparameter auf den Tiefdruckprozess an. Unter Verwendung der vorgestellten Messmethoden könnte so der Einfluss von weiteren Fluidparametern wie zum Beispiel Oberflächenspannung oder viskoelastisches Verhalten sowie von Maschinenparametern wie zum Beispiel Druckgeschwindigkeit untersucht werden.

8. Literaturverzeichnis

1. Bergmann, G., *Publishing-Tiefdruck: Wie reagiert man auf einen schrumpfenden Markt*. Deutscher Drucker, 2012. **35**.
2. Subramanian, V., Chang, J.B., de la Fuente Vornbrock, A., Huang, D.C., et al. *Printed electronics for low-cost electronic systems: Technology status and application development*. In 34th European Solid-State Circuits Conference, ESSCIRC 2008. 2008.
3. Kipphan, H., *Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren*. Springer: Berlin, 2000.
4. Moonen, P.F., Yakimets, I., Huskens, J., *Fabrication of Transistors on Flexible Substrates: from Mass-Printing to High-Resolution Alternative Lithography Strategies*. Advanced Materials, 2012. **24**(41): p. 5526–5541.
5. Theopold, A., Neumann, J., Massfelder, D., Dörsam, E. *Effects of solvent exposure on flexographic printing plates*. In Advances in Printing and Media Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of iarigai. 2012. Ljubljana, Slowenien.
6. Hübler, A.C., Dötz, F., Kempa, H., Katz, H.E., et al., *Ring oscillator fabricated completely by means of mass-printing technologies*. Organic Electronics, 2007. **8**(5): p. 480-486.
7. Stahl, S., *Drucktechnologien für das Drucken funktionaler Strukturen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2009.
8. Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 394-412.
9. Willmann, J., *Innovationen in der druckbaren Elektronik*. Dissertation, unveröffentlicht, Technische Universität Darmstadt, 2012.

10. OE-A, *Organic and Printed Electronics, 4th Edition*. VDMA Verlag GmbH: Frankfurt am Main, 2011.
11. Chang, S.C., Liu, J., Bharathan, J., Yang, Y., et al., *Multicolor organic light-emitting diodes processed by hybrid inkjet printing*. *Advanced Materials*, 1999. **11**(9): p. 734-737.
12. Chung, D.-Y., Huang, J., Bradley, D.D.C., Campbell, A.J., *High performance, flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) with gravure contact printed hole injection and light emitting layers*. *Organic Electronics*, 2010. **11**(6): p. 1088-1095.
13. Hübler, A., Trnovec, B., Zillger, T., Ali, M., et al., *Printed Paper Photovoltaic Cells*. *Advanced Energy Materials*, 2011. **1**(6): p. 1018-1022.
14. Espig, M., Heinz, S., Stark, A., Siegel, F., Willert, A., Baumann, R. *Advantage of customized battery integration as self-sustaining embedded devices within print products*. In *Advances in Printing and Media Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of iarigai*. 2012. Ljubljana, Slowenien.
15. Someya, T., Sekitani, T., Iba, S., Kato, Y., et al., *A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004. **101**(27): p. 9966-9970.
16. Crone, B., Dodabalapur, A., Gelperin, A., Torsi, L., et al., *Electronic sensing of vapors with organic transistors*. *Applied physics letters*, 2001. **78**(15): p. 2229 - 2231.
17. Pabst, O.B., E.; Eberhardt, R.; Tünnermann, A. *All Inkjet-Printed Electroactive Polymer Actuators for Active Microoptical and Polytronical Systems*. In *Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C)*. 2011. Frankfurt/Main.
18. Haas, M., Dörsam, E., *Mittels Siebdruck und Filmziehen hergestellte dielektrische Elastomeraktoren*. *Der Siebdruck*, (12.2012 / 01.2013): p. 44-46.
19. Cho, G. *R2R Printed Cost-Less Ubiquitous IT Devices*. In *Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C)*. 2012. München.
20. *Schreiner Printronics*. 2012 [Zugriff am 18.11. 2012]; <http://www.schreiner-printronics.de/>.

-
21. PolyIC. *Applications*. 2012 [Zugriff am 18.11. 2012]; <http://www.polyic.com/applications.html>.
 22. MacDonald, W.A., *Flexible Substrates Requirements for Organic Photovoltaics*, in *Organic Photovoltaics*, C. Brabec, Editor. Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
 23. Bornemann, N., Sauer, H.M., Dörsam, E., *Gravure Printed Ultrathin Layers of Small-Molecule Semiconductors on Glass*. Journal of Imaging Science and Technology, 2011. **55**(4): p. 040201-8.
 24. Michels, J.J., de Winter, S.H.P.M., Symonds, L.H.G., *Process optimization of gravure printed light-emitting polymer layers by a neural network approach*. Organic Electronics, 2009. **10**(8): p. 1495-1504.
 25. Thieme, R., Willmann, J. *Gravure and Flexo Printing under controlled Atmosphere - Machines and Processes*. In Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C). 2012. München.
 26. Griesheimer, S., *Farbspaltungsphänomene von Druckfarben an strukturierten Oberflächen am Beispiel des Flexodrucks*. Dissertation, unveröffentlicht, Technische Universität Darmstadt, 2013.
 27. Ranfeld, C., Sauer, H. M., Dörsam, E. *Using the Halo Effect in Flexographic Printing for the Manufacturing of Source/Drain-Structures for Thin Film Transistors*. In Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C). 2011. Frankfurt am Main.
 28. Haas, M., Sauer, H. M., Dörsam, E. *Optical Surface Characterization Methode of Silicone Layers used for Manufacturing of Dielectric Elastomer Actuators*. In International Research Conference of Iarigai, submitted. 2013.
 29. Spiehl, D., Pankalla, S., Glesner, M., Dörsam, E., *Analysis of the mobility of printed organic p-channel transistors depending on the transistor geometry and orientation*. Journal of Physics: Conference Series, 2012(345).
 30. Lyashenko, A., Salun, L., Dörsam, E. *Hot stamping technology for functional printing*. In Advances in Printing and Media Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of Iarigai. 2012. Ljubljana, Slowenien.

31. GAA, *Gravure: Process and Technology*. Gravure Education Foundation and Association of America, 2003.
32. Autorenkollektiv, *Tiefdruck heute*. VEB Fachbuchverlag: Leipzig, 1976.
33. Dörsam, E., *Printing Technology for Electronics*. Vorlesung: Technische Universität Darmstadt, 2011.
34. Stahl, S., Dörsam, E., *Printing Technologies*, in *Handbook of paper and board*, H. Holik, Editor. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
35. Benkreira, H., Patel, R., *Direct gravure roll coating*. Chemical Engineering Science, 1993. **48**(12): p. 2329-2335.
36. Brethour, J.M. *Filling and Emptying of Gravure Cells - A CFD Analysis*. In 4th European Coating Symposium. 2001. Brussels, Belgium.
37. Hübner, G., *Ein Beitrag zum Problem der Flüssigkeitsspaltung in der Drucktechnik*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1991.
38. Behler, H., *Die Randstruktur von Druckpunkten - eine experimentelle Untersuchung der Farbspaltungsströmung*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1993.
39. Voß, C., *Analytische Modellierung, experimentelle Untersuchungen und dreidimensionale Gitter-Boltzmann Simulation der quasistatischen und instabilen Farbspaltung*. Dissertation, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, 2002.
40. Saffman, P.G., Taylor, G., *The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1958. **245**(1242): p. 312-329.
41. de Gennes, P.G., *Wetting: statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(3): p. 827-863.
42. Craster, R.V., Matar, O.K., *Dynamics and stability of thin liquid films*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(3): p. 1131-1198.
43. Bonn, D.R., D., *Wetting transitions*. Reports on Progress in Physics, 2001. **64**: p. 1085-1163.

-
44. Seemann, R., Herminghaus, S., Jacobs, K., *Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(21): p. 4925–4938.
 45. Eckert, W., *Corona and flame treatment*. Flexo- and Gravure International, 2008. **2**: p. 24-28.
 46. Garbassi, F., Occhiello, E., *Surface effect of flame treatments on polypropylene*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(4): p. 207-212.
 47. Garbassi, F., Occhiello, E., Polato, F., Brown, A., *Surface effect of flame treatments on polypropylene (Part2)*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(4): p. 1450-1456.
 48. Sutherland, I., Brewis, D.M., Health, R.J., Sheng, E., *Modification of polypropylene surfaces by flame treatment*. Surface and Interface Analysis, 1991. **17**(7): p. 507-510.
 49. Walzak, M.J., Flynn, S., Foerch, R., Hill, J.M., et al., *UV and ozone treatment of polypropylene and poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1995. **9**(9): p. 1229-1248.
 50. Strobel, M., Walzak, M.J., Hill, J.M., Lin, A., et al., *A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1995. **9**(3): p. 365-383.
 51. Moosheimer, U., *Plasmavorbehandlung und Beschichtung von Kunststoffen*. Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
 52. Mittal, K.L., *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*. Vol. 5. Brill Academic Pub., 2009.
 53. Liston, E.M., Martinu, L., Wertheimer, M.R., *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1993. **7**(10): p. 1091-1127.
 54. Ollech, B., *Tiefdruck: Grundlagen und Verfahrensschritte der modernen Tiefdrucktechnik*. Polygraph-Verlag: Frankfurt/Main, 1993.
 55. Bornemann, N., Thieme, R., Sauer, H.M., Dörsam, E. *Evaluation and Determination of Gravure Cylinders for Functional Printing*. In Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C). 2011. Frankfurt/Main.

-
56. Weidlich, R. *Tiefdruckform-Herstellung: Trends und Perspektiven*. In VDD-Seminar. 2010. Darmstadt.
57. Engisch, L., *Neue Raster – neue Märkte*. Flexo- und Tiefdruck, 2010. **5**.
58. DFTA, *Technik des Flexodrucks*. Coating: St. Gallen, 2006.
59. Niggemeier, G. *Rund um die Rasterwalze*. 2012 [Zugriff am 17.02. 2013]; <http://www.zecher.com/knowledge/basics/aniloxbasics.html>.
60. Yin, X.,Kumar, S., *Flow visualization of the liquid emptying process in scaled-up gravure grooves and cells*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(4): p. 1146-1156.
61. Yin, X.,Kumar, S., *Lubrication flow between a cavity and a flexible wall*. Physics of Fluids, 2005. **17**(6): p. 063101-13.
62. Hewson, R.W., Kapur, N.,Gaskell, P.H., *Modelling the discrete-cell gravure roll coating process*. The European Physical Journal - Special Topics, 2009. **166**(1): p. 99-102.
63. Benkreira, H.,Cohu, O., *Direct forward gravure coating on unsupported web*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(6): p. 1223-1231.
64. Kapur, N., *A parametric study of direct gravure coating*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(13): p. 2875-2882.
65. Schwartz, L.W., *Numerical modeling of liquid withdrawal from gravure cavities in coating operations; the effect of cell pattern*. Journal of Engineering Mathematics, 2002. **42**(3): p. 243-253.
66. Bohan, M.F.J., Claypole, T.C.,Gethin, D.T., *The effect of process parameters on product quality of rotogravure printing*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture, 2000. **214**(3): p. 205-219.
67. Elsayad, S., Morsy, F., El-Sherbiny, S.,Abdou, E., *Some factors affecting ink transfer in gravure printing*. Pigment & Resin Technology, 2002. **31**(4): p. 234-240.
68. Beilenhoff, S., *Troubleshooting im Verpackungstiefdruck*. Flexo- und Tiefdruck, 2011. **22**(5): p. 14-22.

-
69. Scheuter, K., R., Bogner, D., *Beitrag zum Rakelproblem*. Druck Print, 1968(4).
70. Tuomikoski, M., Suhonen, R., Välimäki, M., Maaninen, A. *Gravure printed optoelectronic thin films for flexible polymer LEDs and microsystems*. In International Conference on Optical MEMS and Their Applications Conference. 2005.
71. Kololuoma, T., Tuomikoski, M., Haring, T., Kopola, H. *Roll-to-roll manufacturing technologies for flexible MEMS applications*. In Optical MEMS and Their Applications Conference. 2005.
72. Lee, T.-M., Noh, J.-H., Kim, C.H., Jo, J., et al., *Development of a gravure offset printing system for the printing electrodes of flat panel display*. Thin Solid Films, 2010. **518**(12): p. 3355-3359.
73. Kopola, P., Tuomikoski, M., Suhonen, R., Maaninen, A., *Gravure printed organic light emitting diodes for lighting applications*. Thin Solid Films, 2009. **517**(19): p. 5757-5762.
74. Ding, J.M., de la Fuente Vornbrock, A., Ting, C., Subramanian, V., *Patternable polymer bulk heterojunction photovoltaic cells on plastic by rotogravure printing*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 459-464.
75. Kopola, P., Aernouts, T., Sliz, R., Guillerez, S., et al., *Gravure printed flexible organic photovoltaic modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1344-1347.
76. Kopola, P., Aernouts, T., Guillerez, S., Jin, H., et al., *High efficient plastic solar cells fabricated with a high-throughput gravure printing method*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(10): p. 1673-1680.
77. Tuomikoski, M., Kopola, P., Jin, H., Ylikunnari, M., et al. *Roll-to-roll manufacturing of organic photovoltaic modules*. In Microelectronics and Packaging Conference. 2009.
78. Kempa, H., Hübler, A.C., *Progress in Printing of Field-effect Transistors*. International newsletter on micro-nano integration, 2007. **5**: p. 15-17.

-
79. Kempa, H., Hambsch, M., Reuter, K., Stanel, M., et al., *Complementary Ring Oscillator Exclusively Prepared by Means of Gravure and Flexographic Printing*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2011. **58**(8): p. 2765-2769.
80. Yan, H., Chen, Z., Zheng, Y., Newman, C., et al., *A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors*. Nature, 2009. **457**(7230): p. 679-686.
81. Reuter, K., Kempa, H., Hübner, A.C., Deshmukh, K.D., et al. *Printed full-swing inverters using charged dielectrics*. In 4th International Symposium Technologies for Polymer Electronics. 2010. Rudolstadt.
82. Kempa, H., Fügmann, U., Hahn, U., Bartsch, M., et al. *Progress in Mass-Printed Electronics*. In International Symposium Technologies for Polymer Electronics. 2008. Rudolstadt.
83. Dörsam, E., *Konstruktionsprinzipien im Druckmaschinenbau* Vorlesung: Technische Universität Darmstadt, 2011.
84. Meichsner, G., Mezger, T. G., Schröder, J., *Lackeigenschaften messen und steuern*. Vincentz Network: Hannover, 2003.
85. Mezger, T.G., *Das Rheologie Handbuch*. Vol. 2., überarbeitete Auflage. Vincentz Network: Hannover, 2007.
86. Preston, J., Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. Mark. Wiley-Interscience: New-York, 1988.
87. Stahl, S., *Rheometrische Untersuchungen an Lacken der grafischen Industrie*. Studienarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007.
88. Neumann, J., *Methode zur Volumenstrommessung und zur Viskositätskontrolle von Beschichtungsfluiden der grafischen Industrie*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2009, <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/2385>.
89. Willenbacher, N., Hanciogullari, H., Wagner, H. G., *High Shear Rheology of Paper Coating Colors - More Than Just Viscosity*. Chemical Engineering and Technology, 1997. **20**(8): p. 557-563.
90. *Thermo Scientific HAAKE MARS III*. 2009 [Zugriff am 08.01. 2013]; http://www.thermoscientific.de/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_53080.pdf.

91. Stahl, S., Sauer, H.-M., Dörsam, E. *Development of measurement specifications for rheological tests on fluids for printed electronics*. In Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C). 2010. Frankfurt/Main.
92. Macosko, C.W., *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley VCH: New York, 1994.
93. Owens, D.K., Wendt, R.C., *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
94. Dörsam, E., *Praktische Farbmessung*. Vorlesung: Technische Universität Darmstadt, 2011.
95. Minsky, M., *Microscopy Apparatus*. 3013467, Patent: 1957.
96. Fellers, T.J.D., M. W. *Theory of Confocal Microscopy*. 2012 [Zugriff am 17.02. 2013]; <http://www.olympusconfocal.com/theory/confocalintro.html>.
97. Hamilton, D.K., Wilson, T., *Three-dimensional surface measurement using the confocal scanning microscope*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 1982. **27**(4): p. 211-213.
98. Bornemann, N., Guck, T., Bitsch, T., Dörsam, E. *Characterization of Gravure Cells using Confocal Microscopy*. In Advances in Printing and Media Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of iarigai. 2012. Ljubljana, Slowenien.
99. Deck, L., Groot, P.d., *High-speed noncontact profiler based on scanning white-light interferometry*. Applied Optics 1994. **33**.
100. Cheng, Y.Y., Wyant, J.C., *Two-wavelength phase shifting interferometry*. Applied Optics 1984. **23**.
101. Caber, P.J., *Interferometric profiler for rough surfaces*. Applied Optics 1993. **32**.
102. Laguarda Bertran, F.A.P., R.; Cadevall Artigues, C. , *Dual Technology Optical Profiler*. 7636167, Patent: 2009.
103. *Sensofar Neox Brochure*. 2012 [Zugriff am 08.01. 2013]; http://www.sensofar.com/pdf/Brochure_Neox.pdf.

-
104. Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
105. Franke, K., *Rasterkraftmikroskopie*, in *Erfinderaktivitäten - Sonderdruck zum Jahresbericht des Deutschen Patent- und Markenamts*. Deutsches Patent- und Markenamt: München, 1998.
106. Magonov, S.N., Whangbo, N.-H., *Surface Analysis with STM and AFM*. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
107. Thieme, R., *Experimentelle Untersuchungen der Farbübertragung in Anilox-Kurzfarbwerken des wasserlosen Offsetdrucks*. Dissertation, unveröffentlicht, Technische Universität Chemnitz, 2013.
108. Hrehorova, E., Kattumenu, R.-C., *Evaluation of Gravure Print Forms for Printed Electronics*. GravurEzine, 2007.
109. Dörsam, E. *Laborkonzept für das Drucken funktionaler Fluide*. In Medientechnisches Kolloquium. 2011. Chemnitz.
110. Neff, J.E., *Investigation of the Effects of Process Parameters on Performance of Gravure Printed ITO on Flexible Substrates*. Georgia Institute of Technology, 2009.
111. Reddy, A.S.G., Narakathu, B.B., Atashbar, M.Z., Rebros, M., et al., *Fully Printed Flexible Humidity Sensor*. Procedia Engineering, 2011. **25**(0): p. 120-123.
112. Mischke, P., *Filmbildung in modernen Lacksystemen*. Vinzentz Network: Hannover, 2007.
113. Kirscher, O., Kast, W., *Trocknungstechnik (Band 1), Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. 3. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York, 1978.
114. *Merck: Sicherheitsdatenblatt Anisol*, 2011.
115. GESTIS-Stoffdatenbank. [Zugriff am 04.01. 2013]; [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010070.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010070.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
116. *Alpha Aesar: Sicherheitsdatenblatt Polystyrene, atactic*, 2012.

-
117. *Sigma Aldrich: Sicherheitsdatenblatt Poly(methyl methacrylate)*, 2012.
118. Baeg, K.-J., Khim, D., Kim, D.-Y., Jung, S.-W., et al., *High speeds complementary integrated circuits fabricated with all-printed polymeric semiconductors*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(1): p. 62-67.
119. Bodas, D.S., Mahapatra, S.K., Gangal, S.A., *Comparative study of spin coated and sputtered PMMA as an etch mask material for silicon micromachining*. Sensors and Actuators A: Physical, 2005. **120**(2): p. 582-588.
120. Kleeberger, K.S., Moser, B.C., *Flatbed scanners: An alternative tool for gathering horticultural data*. HortTechnology, 2002. **12**(3): p. 444-446.
121. Matney, J.E., Parker, B.C., Neck, D.W., Henkelmann, G., et al., *Evaluation of a commercial flatbed document scanner and radiographic film scanner for radiochromic EBT film dosimetry*. Journal of Applied Clinical Medical Physics, 2010. **11**(2).
122. Korte, L., Bastide, S., Lévy-Clément, C. *Fast measurements of effective optical reflectivity using a conventional flatbed scanner*. In Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2008. Valencia, Spanien.
123. Hamblyn, A., Deganello, D., Claypole, T. C. *Surface patterning of flexo plates for improved ink transfer*. In Advances in Printing and Media Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of iarigai. 2012. Ljubljana, Slowenien.
124. Theopold, A., *Eignung von Flachbettscannern als Farbmessgerät*. Bachelorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2005.
125. Dörsam, E., *Farbwiedergabe in den Medien*. Vorlesung: Technische Universität Darmstadt, 2011.
126. Pawlowski, K., *Untersuchungen zur Bestimmung der Farbdichte druckfrischer Offsetfarben mit einem Druckinspektionssystem*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012, <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/2761>.
127. Stahl, S., Sauer, H. M., Dörsam, E. *Investigation in the homogeneity of gravure printed polymer films for printed electronics*. In Advances in Printing and Media

- Technology: Proceedings of the 39th International Research Conference of iarigai. 2012. Ljubljana, Slowenien.
128. Johnson, J.T., *Defect and thickness inspection system for cast thin films using machine vision and full-field transmission densitometry*. Materarbeit, Georgia Institute of Technology, 2009.
129. Lee, Y.-W., Mun, K. K., Yoo, Y. T., *A comparative study on roll-to-roll gravure printing on PET and BOPP webs with aqueous ink*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**: p. 98-108.
130. Globisch, S., *Lehrbuch Mikrotechnologie für Ausbildung, Studium und Weiterbildung*. Carl Hanser Verlag: München, 2011.
131. *Benutzerhandbuch Epson Perfection V700 Photo / V750 Pro*, 2005.
132. Wagner, P. *Epson Perfection V700 Photo: Testbericht*. 2007 [Zugriff am 20.01.13]; <http://www.filmscanner.info/EpsonPerfectionV700Photo.html>.
133. Urban, P., *Metamere und multispektrale Methoden zur Reproduktion farbiger Vorlagen*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2005.
134. Poynton, C.A., "Gamma" and Its Disguises: The Nonlinear Mappings of Intensity in Perception, CRTs, Film, and Video. SMPTE journal, 1993. **102**(12): p. 1099-1108.
135. Billmeyer, F.W., Saltzman, M., *Grundlagen der Farbtechnologie*. Muster-Schmidt: Göttingen, Zürich, 1993.
136. Pedrotti, L., Pedrotti, F., Bausch, W., Schmidt, H., *Optik für Ingenieure*. Springer Verlag Berlin, 2002.
137. Kunze, U.R., Schwedt, G., *Grundlagen der quantitativen Analyse*. Wiley VCH: Weinheim, 2009.
138. Kitsomboonloha, R., Morris, S. J. S.; Rong, X., Subramanian, V, *Femtoliter-Scale Patterning by High-Speed, Highly Scaled Inverse Gravure Printing*. Langmuir, 2012. **28**(48): p. 16711–16723.
139. Bornemann, N., Sauer, H.M., Dörsam, E. *Experimental Investigation of the Filling and Emptying of Gravure Cells*. In MSE. 2012. Darmstadt.

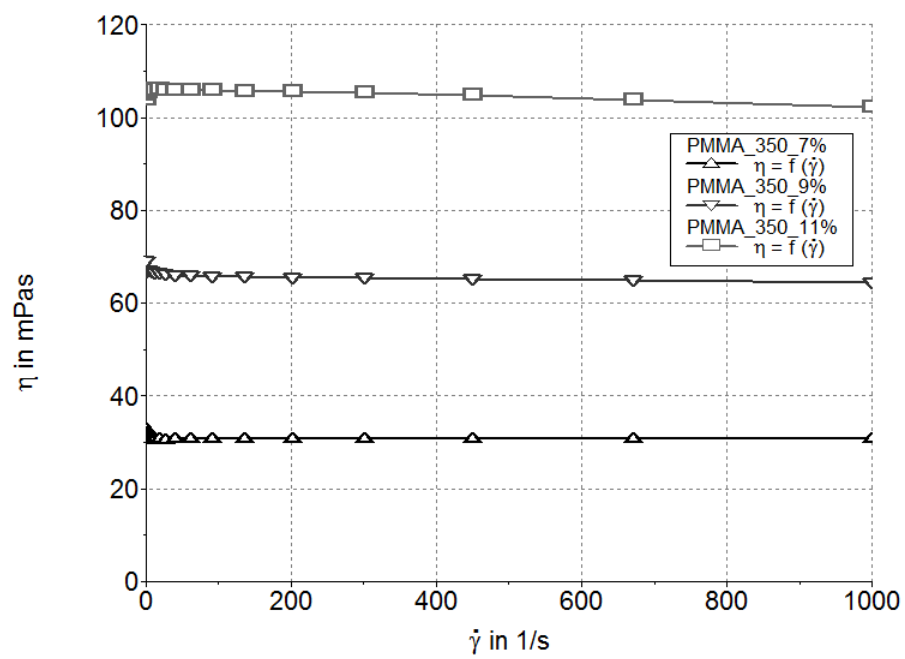
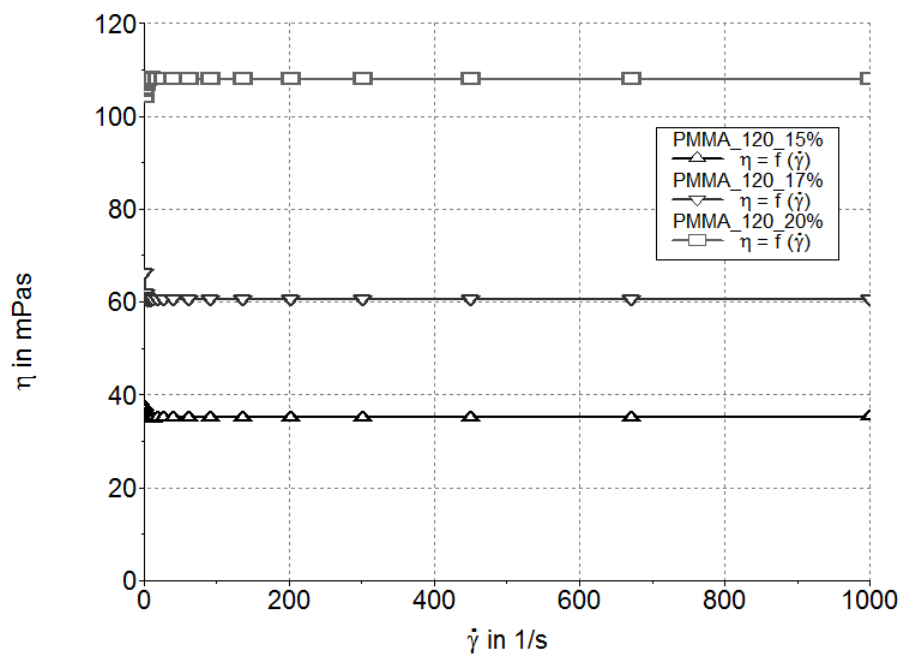
-
140. Bornemann, N. *Thin Film Behavior after Ink Transfer in Printing Processes*. In Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C). 2010. Frankfurt/Main.
 141. Stahl, S., Sauer, H. M., Dörsam, E. *Characterization of gravure printed PMMA layers*. In 2nd Winter School of Organic Electronics. 2012. Heidelberg.
 142. Oberle, T., *Konstruktion einer Probedruckmaschine*. Bachelorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
 143. Sauer, P., *Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme der Antriebe für eine Tiefdruckmaschine*. Bachelorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.
 144. *Mitsubishi Polyester Film: Technische Information zu Hostaphan GN*, 2012.
 145. *Hans Jürgen Gerstenmaier: Bedienungsanleitung DigiNip*.
 146. *Handbuch Techkon Spektrodes Premium*, 2009.

9. Anhang

9.1 Technische Spezifikationen und Materialdaten

Tabelle 9.1: Weiterführende Informationen zu den verwendeten Polymeren.

Polymer	Hersteller	Produktnummer	CAS-Nummer
Poly(methyl methacrylate) 120000 g/mol	Sigma-Aldrich	182230	9011-14-7
Poly(methyl methacrylate) 350000 g/mol	Sigma-Aldrich	445746	9011-14-7
Poly(methyl methacrylate) 996000 g/mol	Sigma-Aldrich	182265	9011-14-7
Polystyrene 197000 g/mol	Alpha Aesar	44537	9003-53-6



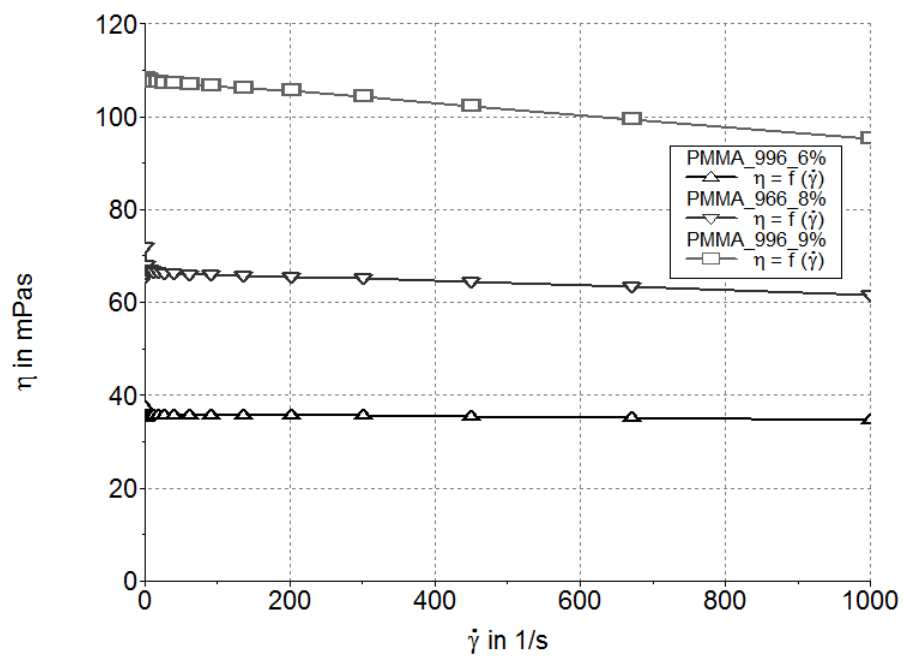


Abbildung 9.1: Viskositätskurven der verwendeten PMMA in Anisol-Formulierungen.

Eigenschaften	Dicke µm	Einheiten	Werte		Prüfmethoden	Prüfbedingungen
			längs	quer		
MECHANISCH						
Zugfestigkeit	50-125 175-250	N/mm²	180 175	230 220	ISO 527-1 und ISO 527-3 Probekörper Typ 2	Prüfgeschw.100%/min.; 23 °C, 50 % r.F.
Reißdehnung	50-125 175-250	%	190 175	130 120	ISO 527-1 und ISO 527-3 Probekörper Typ 2	Prüfgeschw.100%/min.; 23 °C, 50 % r.F.
Elastizitätsmodul	50-125 175-250	N/mm²	4100 3900	4900 4600	ISO 527-1 und ISO 527-3 Probekörper Typ 2	Prüfgeschw. 1 %/min.; 23 °C, 50 % r.F.
Zugspannung zur Erzeugung einer Dehnung von 5% (F5-Wert)	50-125 175-250	N/mm²	105 110	105 110	ISO 527-1 und ISO 527-3 Probekörper Typ 2	Prüfgeschw.100%/min.; 23 °C, 50 % r.F.
THERMISCH						
Schrumpf	50-175 250	%	1,0 1,0	0,1 0,9	DIN 40634	150°C, 15 min.
OPTISCH						
Transparenz	50-250	%	91		ASTM-D 1003-61 Meth- ode A	-
Trübung (einseitige Beschichtung)	50, 75 96, 100 125 175 250	%	0,5 0,6 0,6 1,1 1,5		ASTM-D 1003-61 Meth- ode A	Erweiterter Meßwinkel
Gelbzahl	50, 75 96, 100 125 175 250	-	1,5 2,0 2,5 2,8 3,0		ASTM-D 1925-63T	-
OBERFLÄCHE						
Rauheit Ra Wert	50-250	nm	10		DIN 4768	Cut off 0,25 mm
PHYSIKALISCH/CHEMISCH						
Dichte	50-250	g/cm³	1,4		ASTM-D 1505-68 Meth- ode C	23°C

Abbildung 9.2: Technische Daten von Hostaphan GN (aus: [144]).

Tabelle 9.2: Technische Daten des Epson Perfection V750 Pro Flachbettscanners, nach Herstellerangaben.

Bezeichnung	Daten
Effektive Pixel	40.800 × 56.160 Pixel
Optische Auflösung	6400 dpi
Ausgabeauflösung	25 bis 12800 dpi
Vorlagengröße (Durchlicht)	203,2 × 254 mm
Bilddaten	16-bit pro Pixel pro Farbe
Kamera	6-Zeilen CCD-Farbsensor, 122.400 Pixel
Lichtquelle	Weißer Kaltkathoden-Fluoreszenzlampe, IR-LED



Abbildung 9.3: Technische Daten, DigiNip (aus: [145]).

TECHKON



Technische Daten

Messverfahren

Spektrale Remissionsmessung und Farbdichtemessung nach ISO 5-3/4

Messgeometrie

0/45° Optik nach DIN 5033

Spektralbereich

400 bis 700 nm in 10 nm Schritten

Messblende

3 mm rund Standard
Wechselblenden als Zubehör:
1,5 x 1,5 mm,
3 mm rund mit UV-Cut-Filter

Messlicht

Gasgefüllte Glühlampe, Lichtart A

Polarisationsfilter

Zweifach linear gekreuzt,
Per Tastendruck ein- und ausblendbar

Messzeit

ca. 1 Sekunde pro Messung

Weißbezug

Absolut und relativ,
Absolutweißstandard licht- und staubgeschützt in Ladekonsole integriert

Lichtarten / Winkel

A, C, D50, D65 / 2°, 10°

Dichtefilter

DIN 16536, DIN 16536 NB,
ISO/ANSI T, ISO/ANSI I, ISO E,
Dmax (nur Advanced und Premium Variante)

Messbereich Dichte

0,00 D – 2,50 D

Reproduzierbarkeit

0,01 D
0,03 CIE $\Delta E^* a^* b^*$

Exemplarstreuung

0,01 D
0,3 CIE $\Delta E^* a^* b^*$

Anzeige

Kontrastreiches, hintergrundbeleuchtetes LCD-Grafikdisplay,
240 x 160 Bildpunkte, 16 Graustufen,
Kontrast einstellbar

Stromversorgung

Wieder aufladbarer Ni-MH Akku,
Geregelte Aufladung über Ladekonsole mit Netzadapter,
100 – 240 V, 47 – 63 Hz,
bis zu 10.000 Messungen pro Akkuladung,
Akkuzustandskontrolle

Schnittstelle

USB-Anschluss

Gewicht

520 Gramm

Zubehör

Wechselblenden
Druckkontrollstreifen TCS Digital
Softwaremodule Medienkeil-Auswertung und PhotoLab für SpectroDens Connect
Farbreferenz SpectroCheck

Lieferumfang: siehe Seite 8

Geräteausführungen: siehe Seite 7

Änderungen vorbehalten.
Technische Angaben für Standardausführung mit 3 mm Messblende.
Genannte Marken und Warenzeichen werden anerkannt.
SpectroDens, SpectroPlate, SpectroDrive, SpectroCheck, InkCheck und TECHKON sind eingetragene Marken der TECHKON GmbH.

Abbildung 9.4: Technische Daten des Techkon SpectroDens Premium (aus: [146]).

9.2 Zusätzliche Diagramme

Im folgenden Kapitel sind die Diagramme der Versuchsergebnisse dargestellt, die in der Arbeit aus Platzgründen nicht gezeigt wurden. Auf die entsprechenden Abbildungen in der Arbeit wird verwiesen.

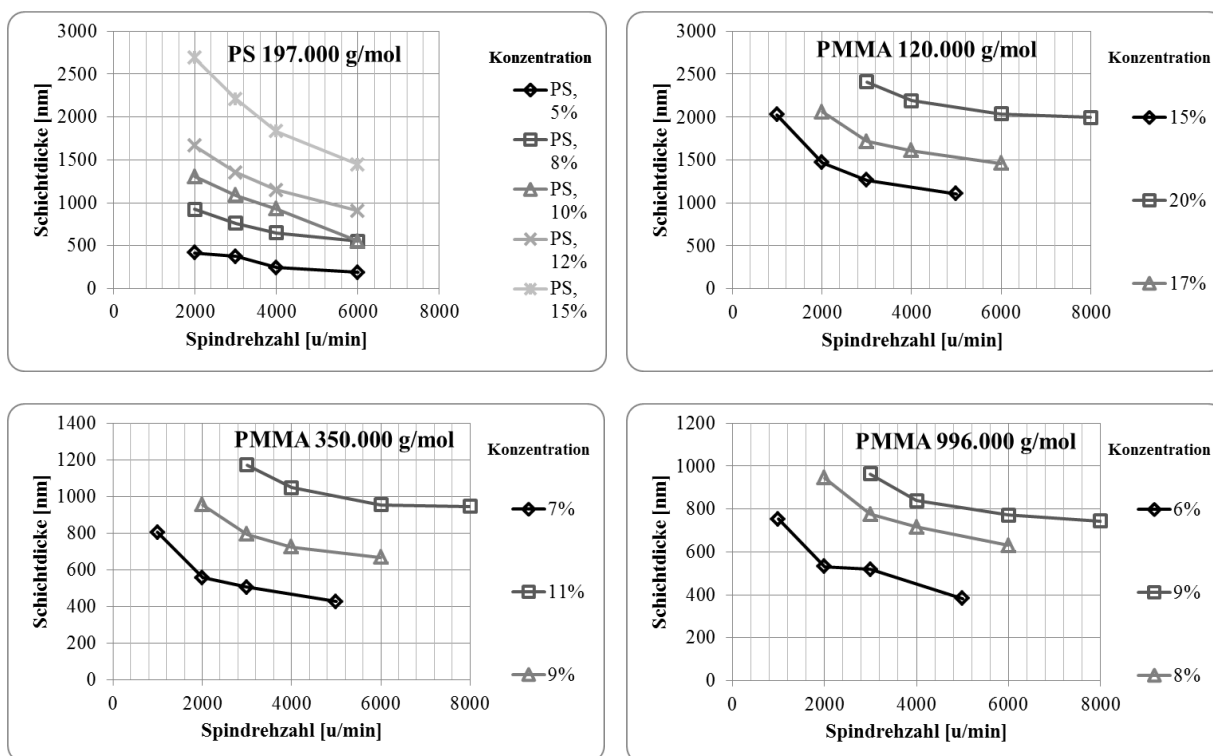
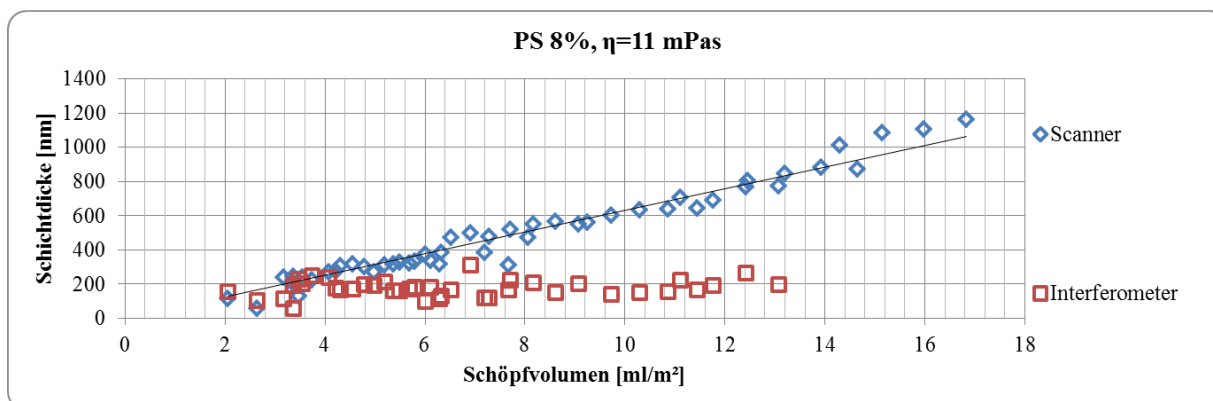


Abbildung 9.5: Spinkurven der verwendeten Fluidformulierungen.



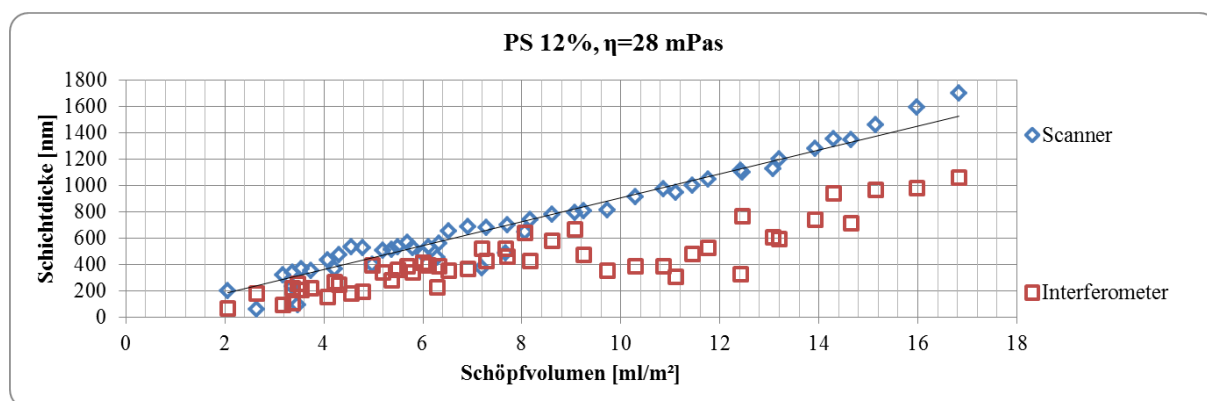
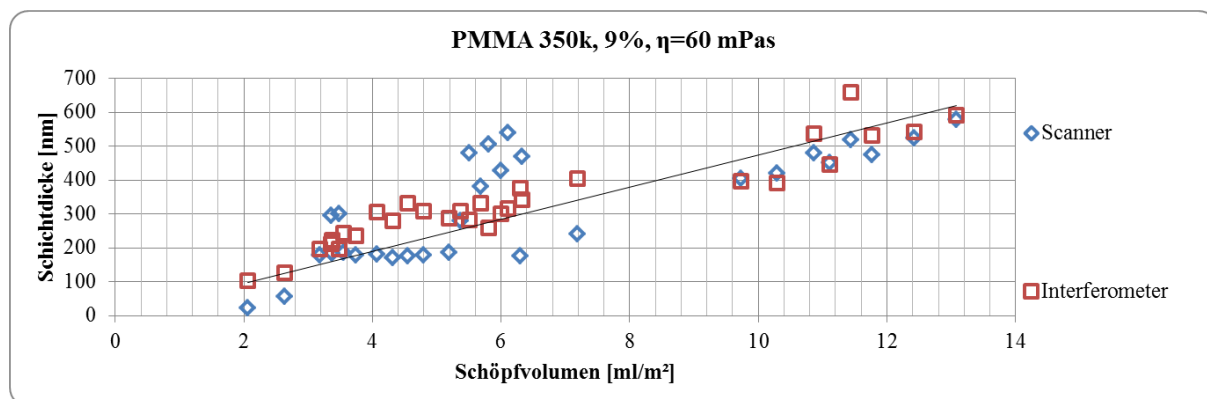
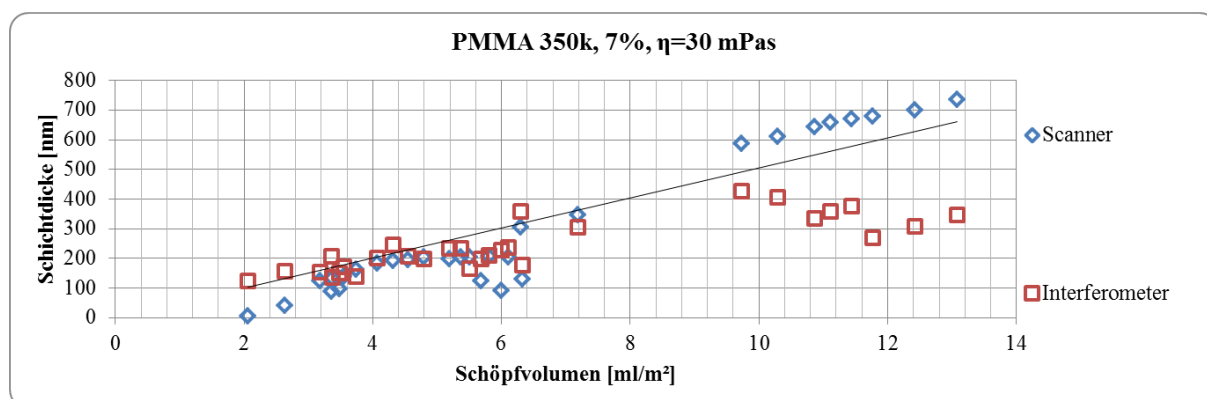


Abbildung 9.6: Zu Abbildung 6.2: Die Schichtdicke von mit PS in Toluol hergestellten Schichten, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Es sind die mit dem Interferometer gemessenen Schichtdicken und die aus den Messungen mit dem Scanner berechneten Schichtdickenwerte aufgetragen. Auf Basis der vom Scanner erfassten Schichtdickenwerte ist eine lineare Trendlinie, die ein konstantes Übertragungsverhältnis angibt, eingefügt worden. Es sind dabei alle gemessenen Werte der Versuchsreihe eingetragen, zwischen den einzelnen Rastern und Halbtönen wird nicht unterschieden.



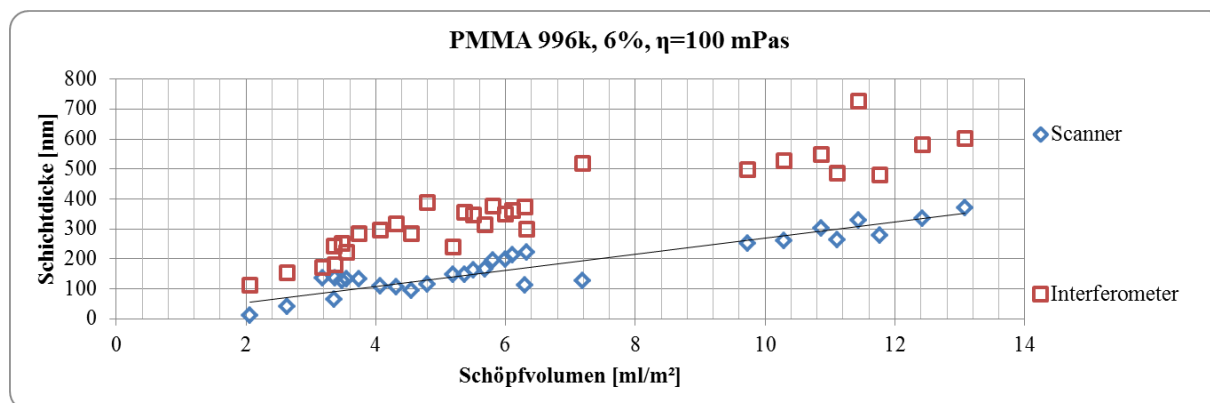
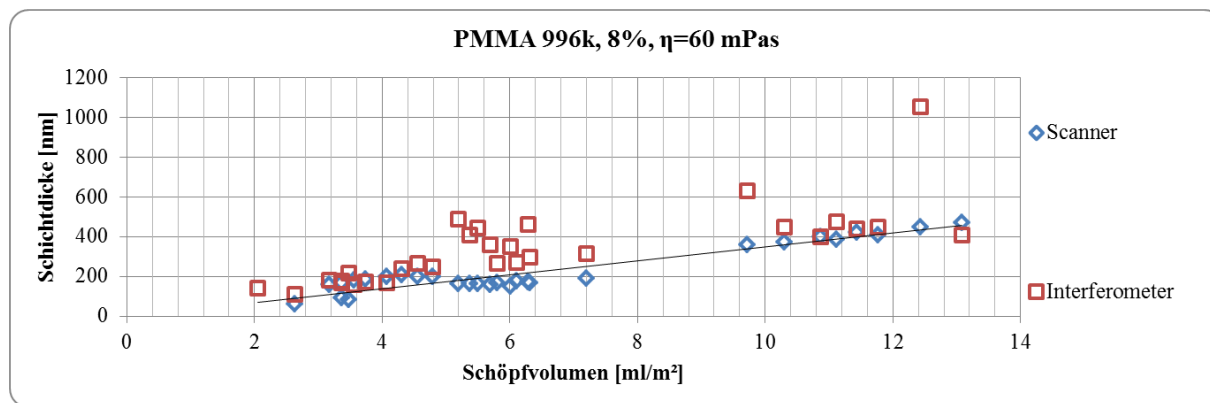
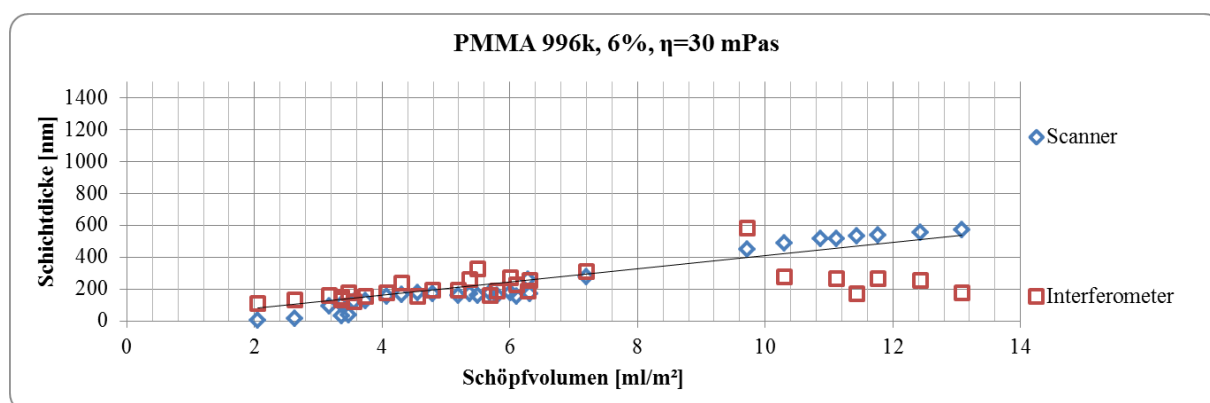
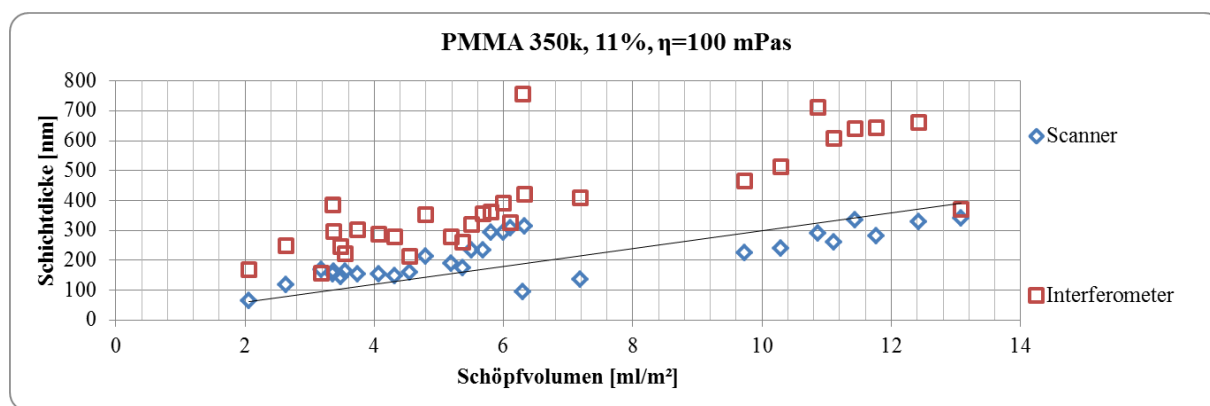


Abbildung 9.7: Zu Abbildung 6.3: Die Schichtdicke von mit PMMA 350.000 g/mol und 996.000 g/mol in Anisol hergestellten Schichten, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Es sind die mit dem Interferometer gemessenen Schichtdicken und die aus den Messungen mit dem Scanner berechneten Schichtdickenwerte aufgetragen. Auf Basis der vom Scanner erfassten Schichtdickenwerte ist eine lineare Trendlinie, die ein konstantes Übertragungsverhältnis angibt, eingefügt worden. Es sind alle drei verwendeten Konzentrationen mit Viskositäten von 30 mPas, 60 mPas und 100 mPas dargestellt. Dabei sind alle gemessenen Werte der Versuchsreihe eingetragen, zwischen den einzelnen Rastern und Halbtönen wird nicht unterschieden.

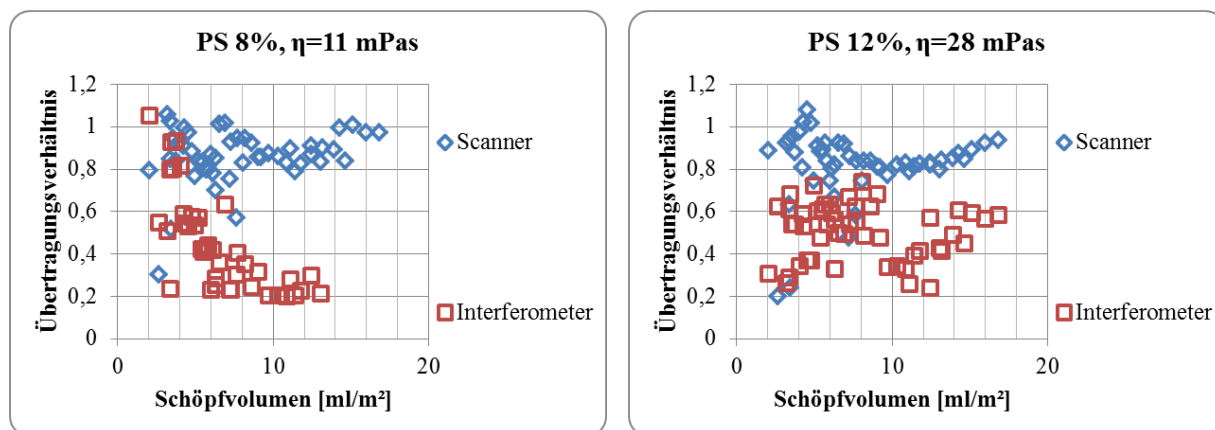
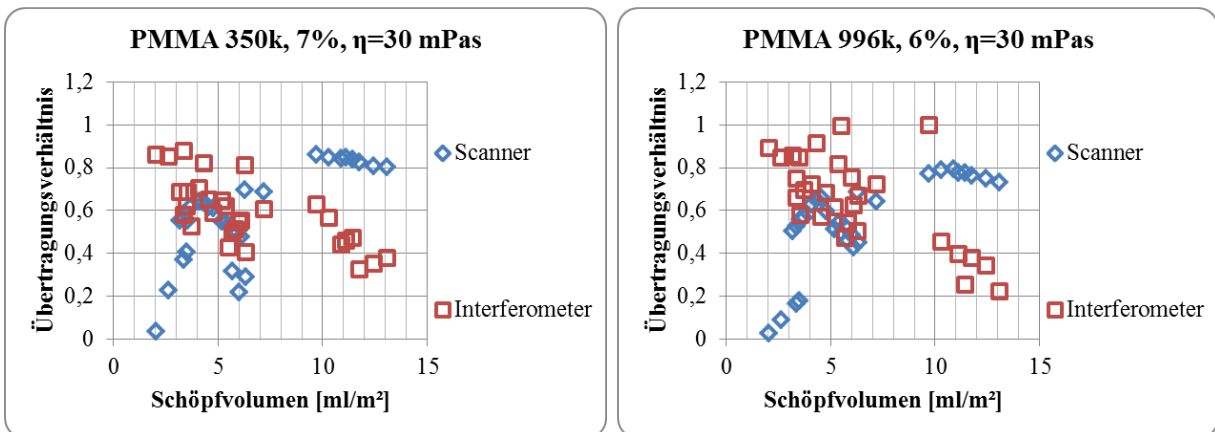


Abbildung 9.8: Zu Abbildung 6.4: Übertragungsverhältnisse, berechnet nach Gleichung 6.3, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Als Schichtdicken wurden die mit dem Interferometer gemessenen Werte, sowie die aus den Scannermessungen berechneten Werte verwendet.



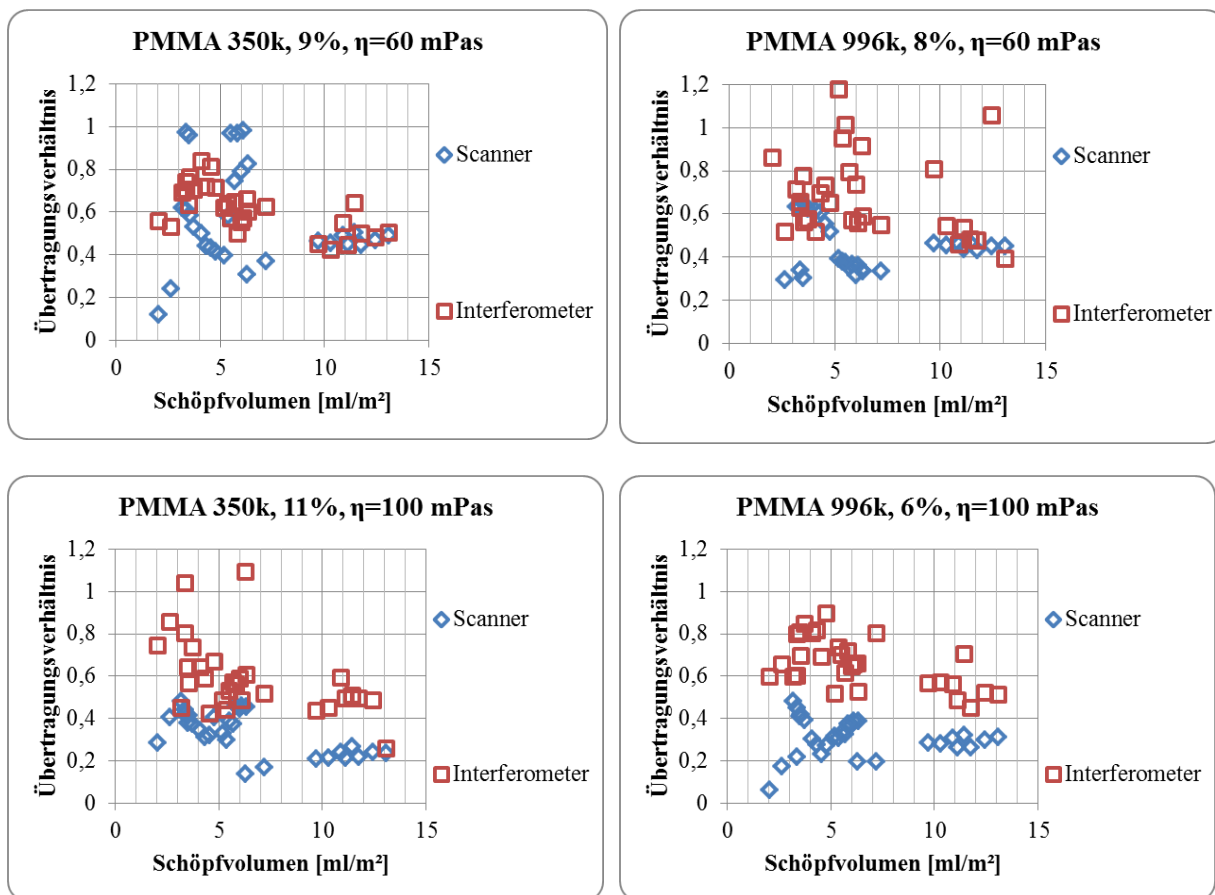
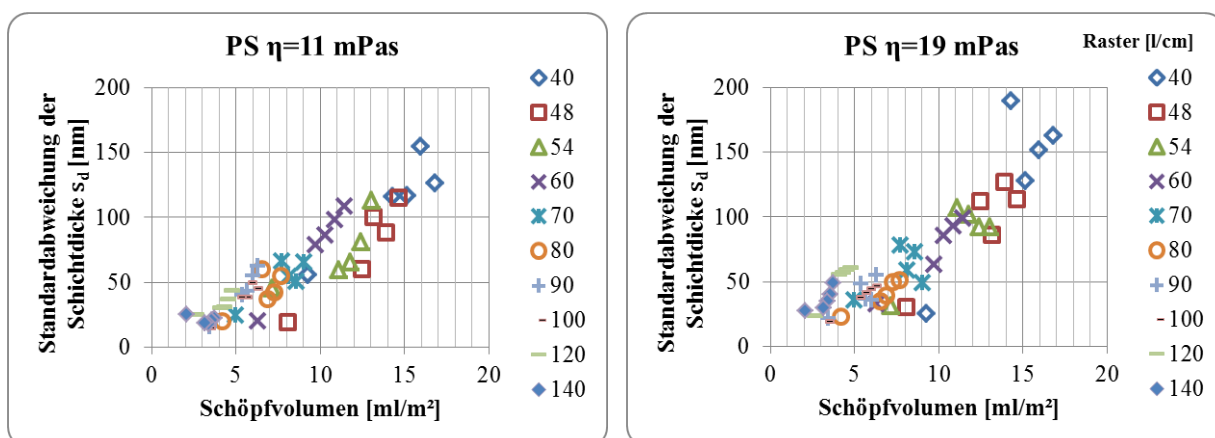


Abbildung 9.9: Zu Abbildung 6.4: Übertragungsverhältnisse, berechnet nach Gleichung 6.3, aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Als Schichtdicken wurden die mit dem Interferometer gemessenen Werte, sowie die aus den Scannermessungen berechneten Werte verwendet.



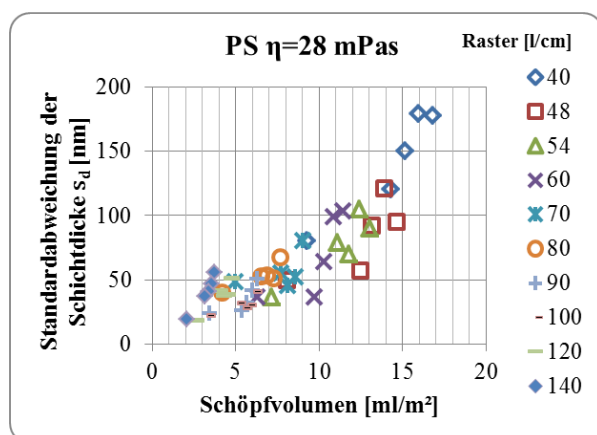


Abbildung 9.10: Zu Abbildung 6.8: Standardabweichung der Schichtdicke s_d als Maß für die Schichtdickenschwankungen, aufgetragen über dem Schöpfungsvolumen.

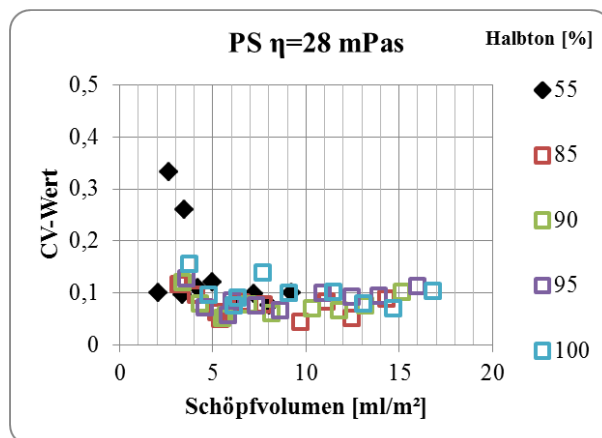
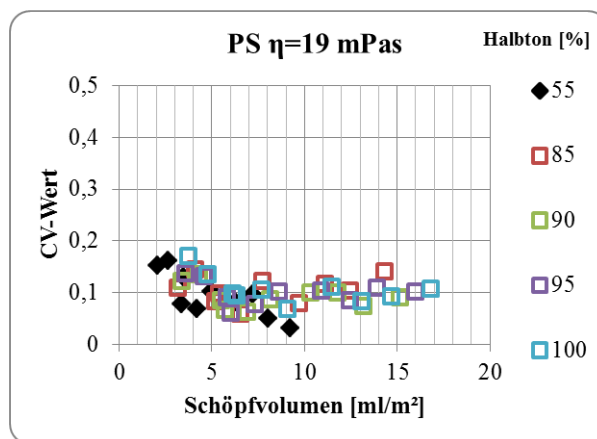
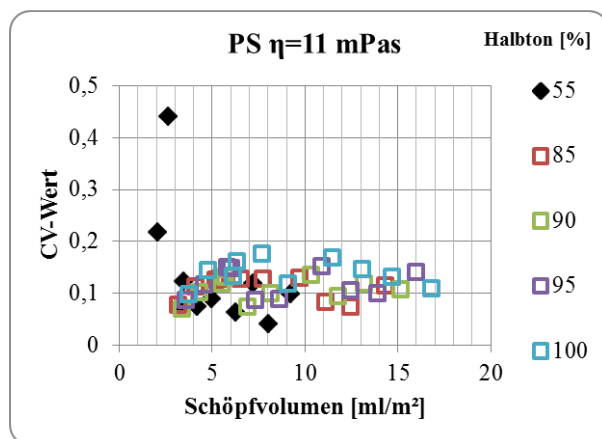


Abbildung 9.11: Zu Abbildung 6.9: Aufgetragen ist der CV-Wert über dem Schöpfungsvolumen, die einzelnen Halbtöne sind als unterschiedliche Marker dargestellt.

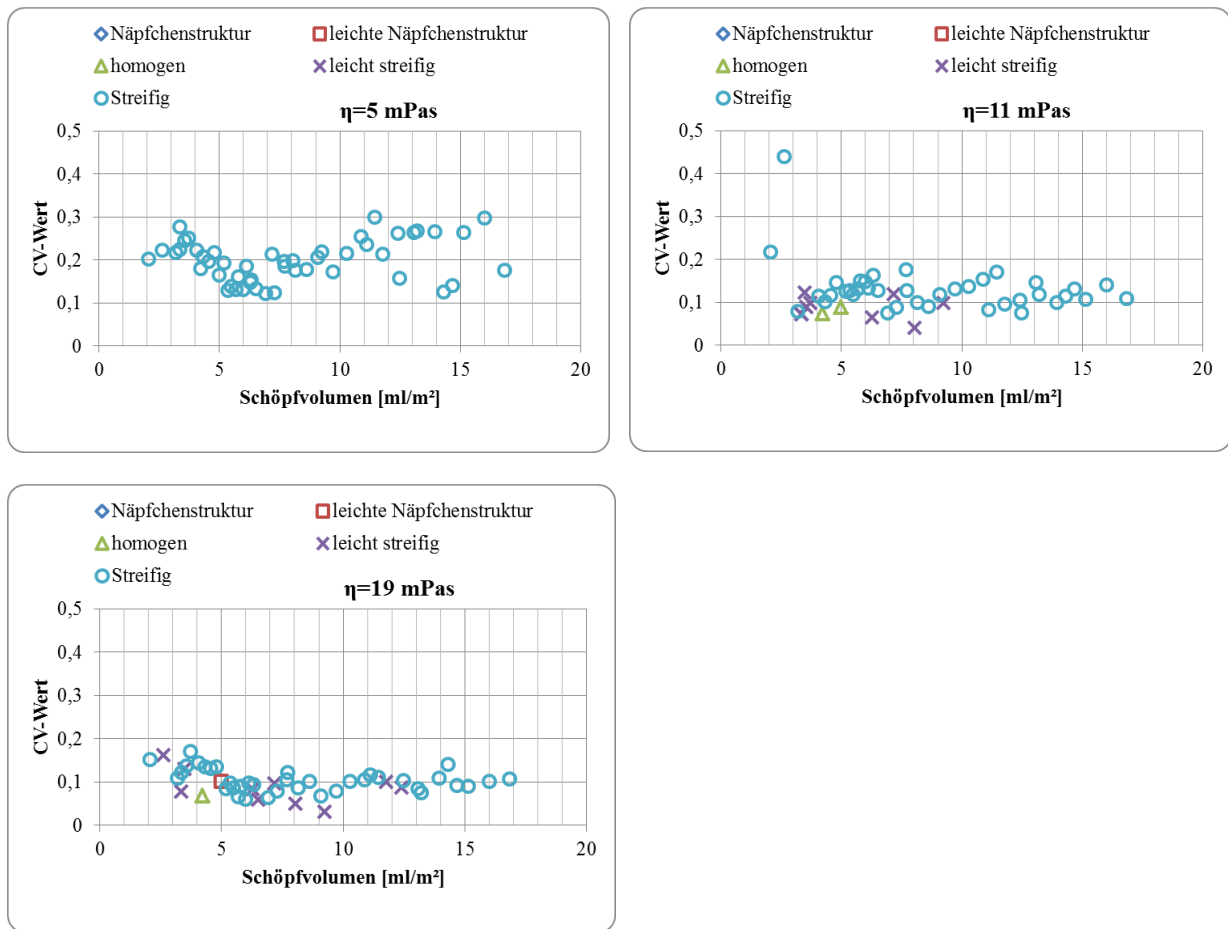
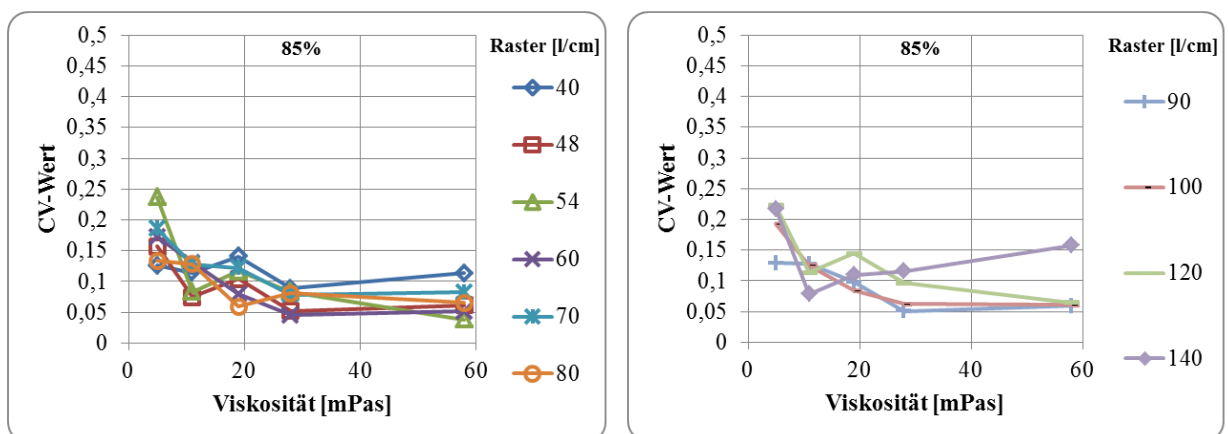


Abbildung 9.12: Zu Abbildung 6.12: CV-Wert aufgetragen über dem Schöpfvolumen. Als Marker wurden die charakteristischen Druckbilder aus der optischen Abmusterung verwendet.



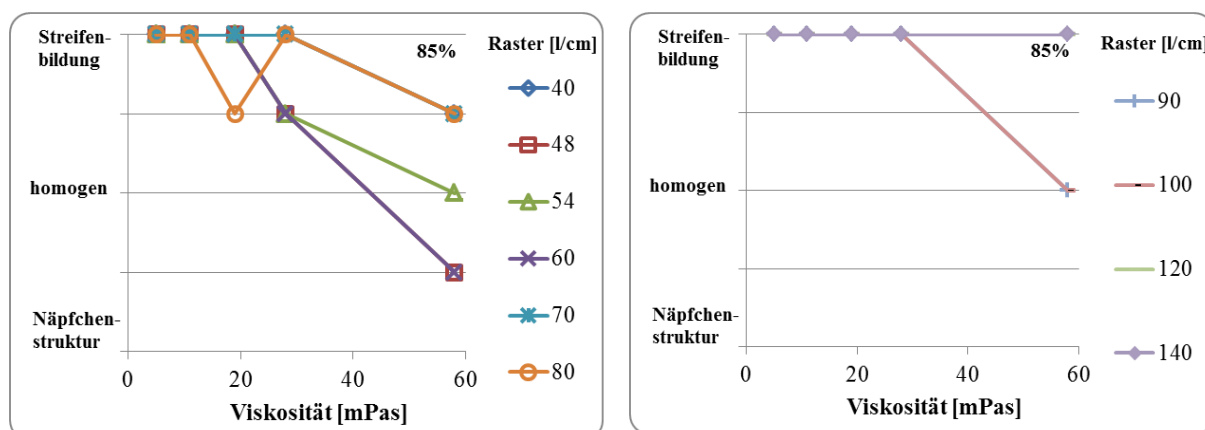


Abbildung 9.13: Zu Abbildung 6.15: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität, bei einem Halbtone von 85%, für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil sind die Raster 40-80 l/cm, im rechten Teil die Raster 90-140 l/cm aufgetragen.

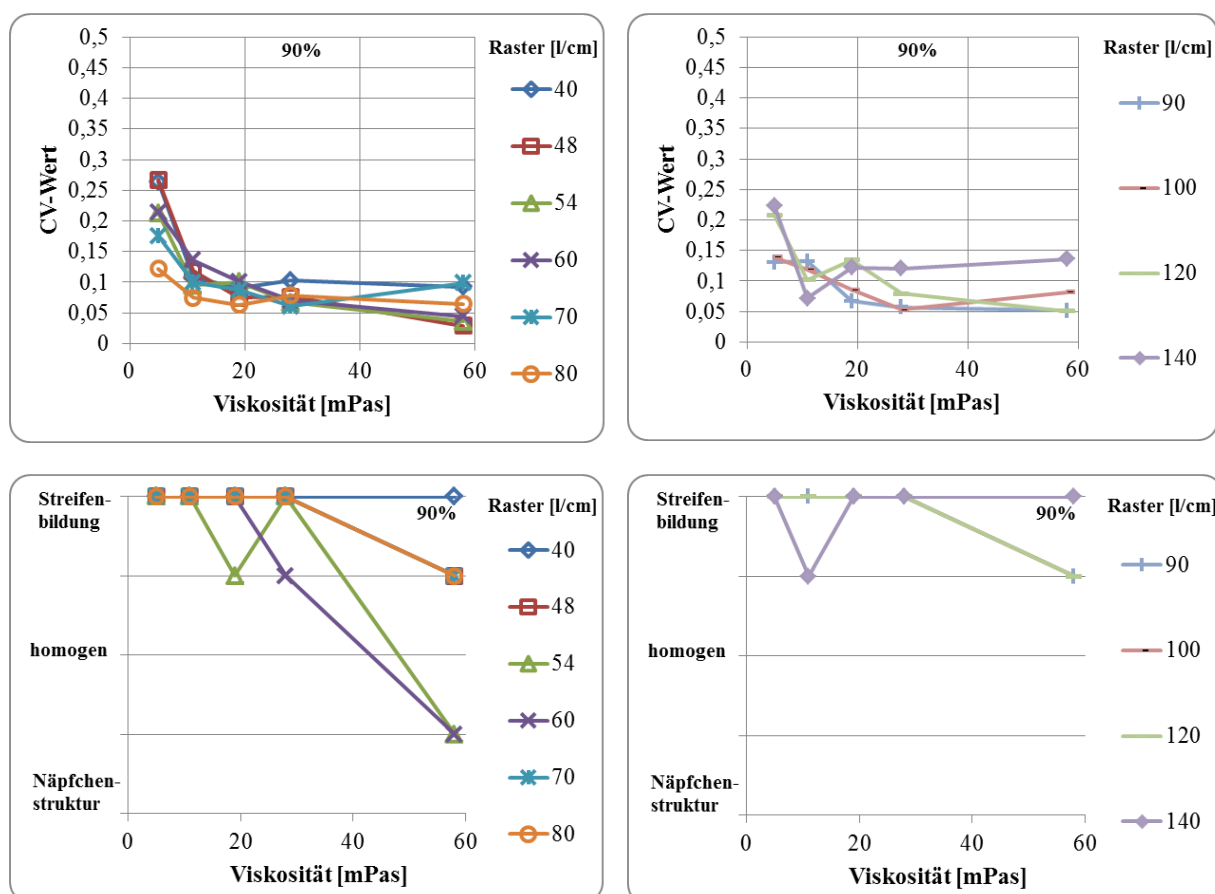


Abbildung 9.14: Zu Abbildung 6.15: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten) aufgetragen über der Viskosität, bei einem Halbtone von 90%, für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil sind die Raster 40-80 l/cm, im rechten Teil die Raster 90-140 l/cm aufgetragen.

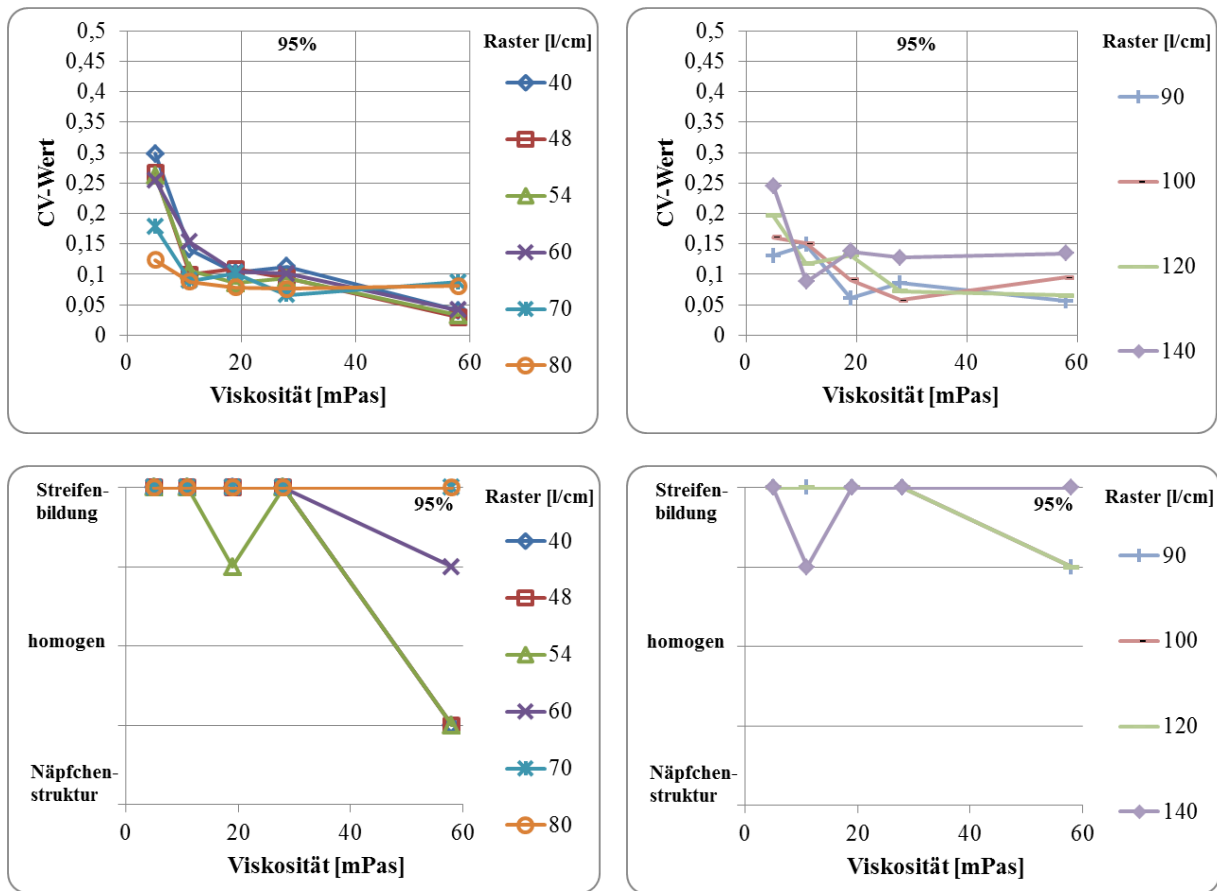
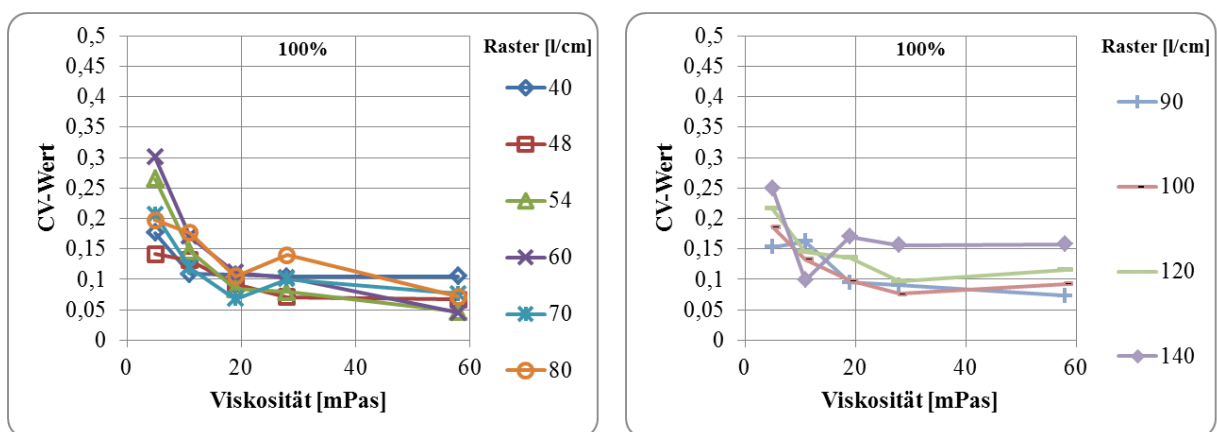


Abbildung 9.15: Zu Abbildung 6.15: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität, bei einem Halbton von 95%, für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil sind die Raster 40-80 l/cm, im rechten Teil die Raster 90-140 l/cm aufgetragen.



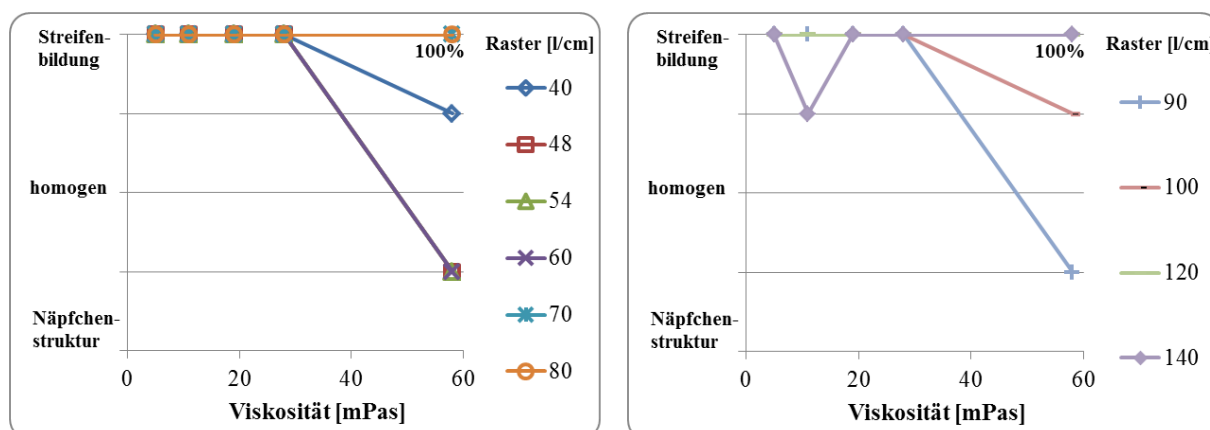
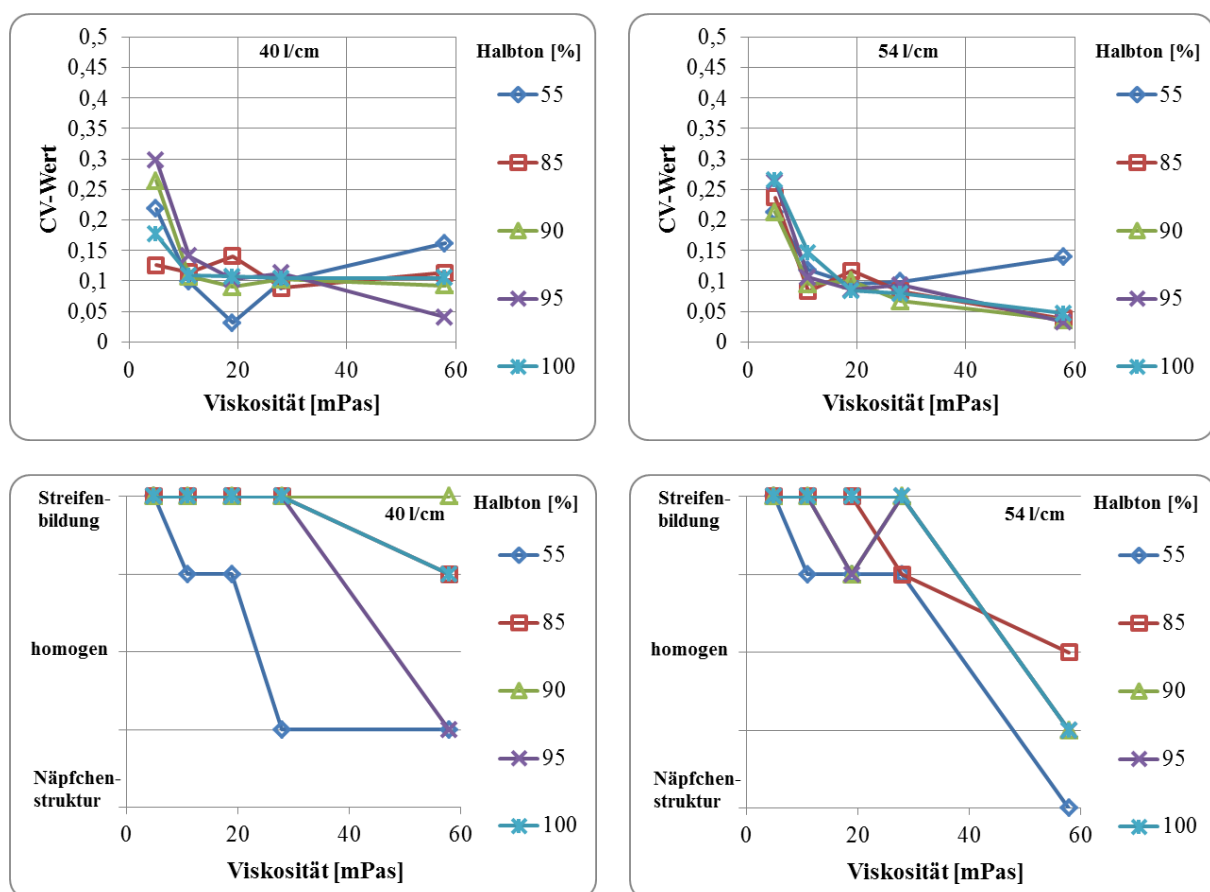
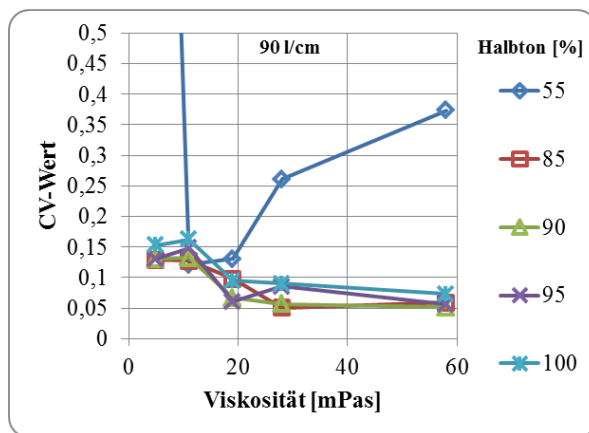
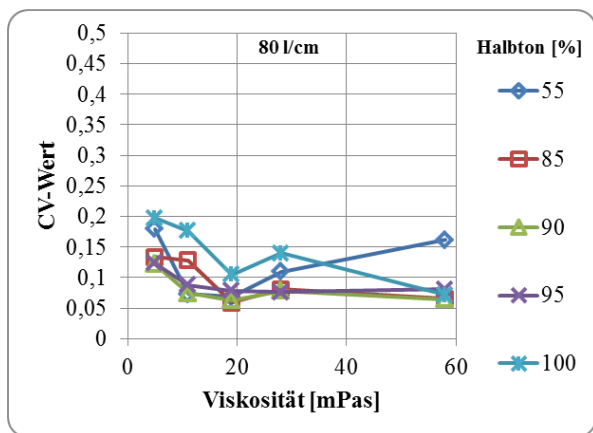
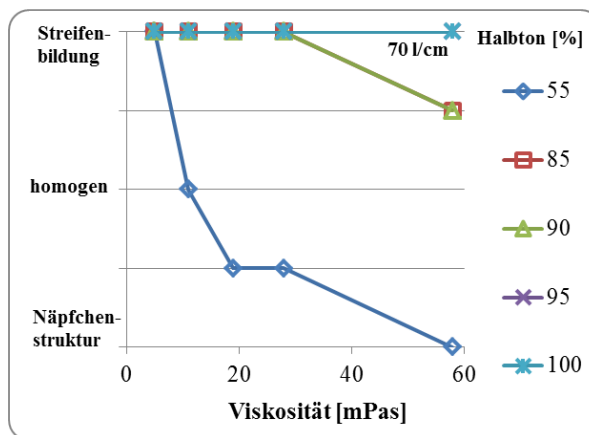
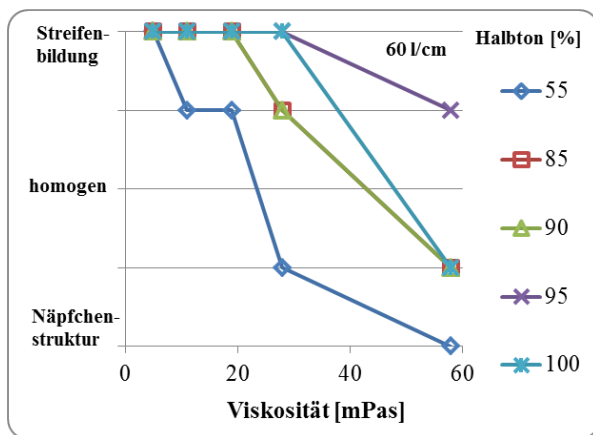
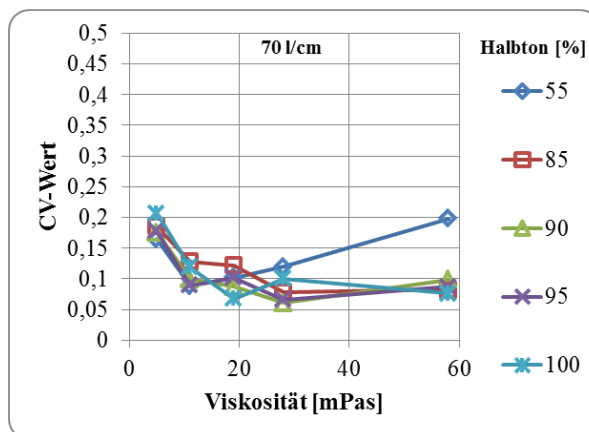
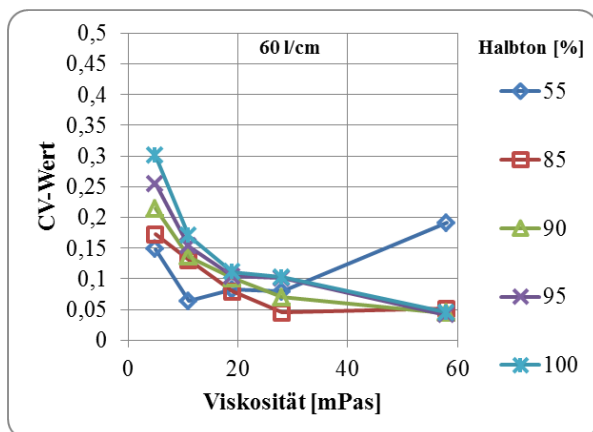


Abbildung 9.16: Zu Abbildung 6.15: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität, bei einem Halbton von 100%, für Polystyrol in Toluol. Im linken Teil sind die Raster 40-80 l/cm, im rechten Teil die Raster 90-140 l/cm aufgetragen.





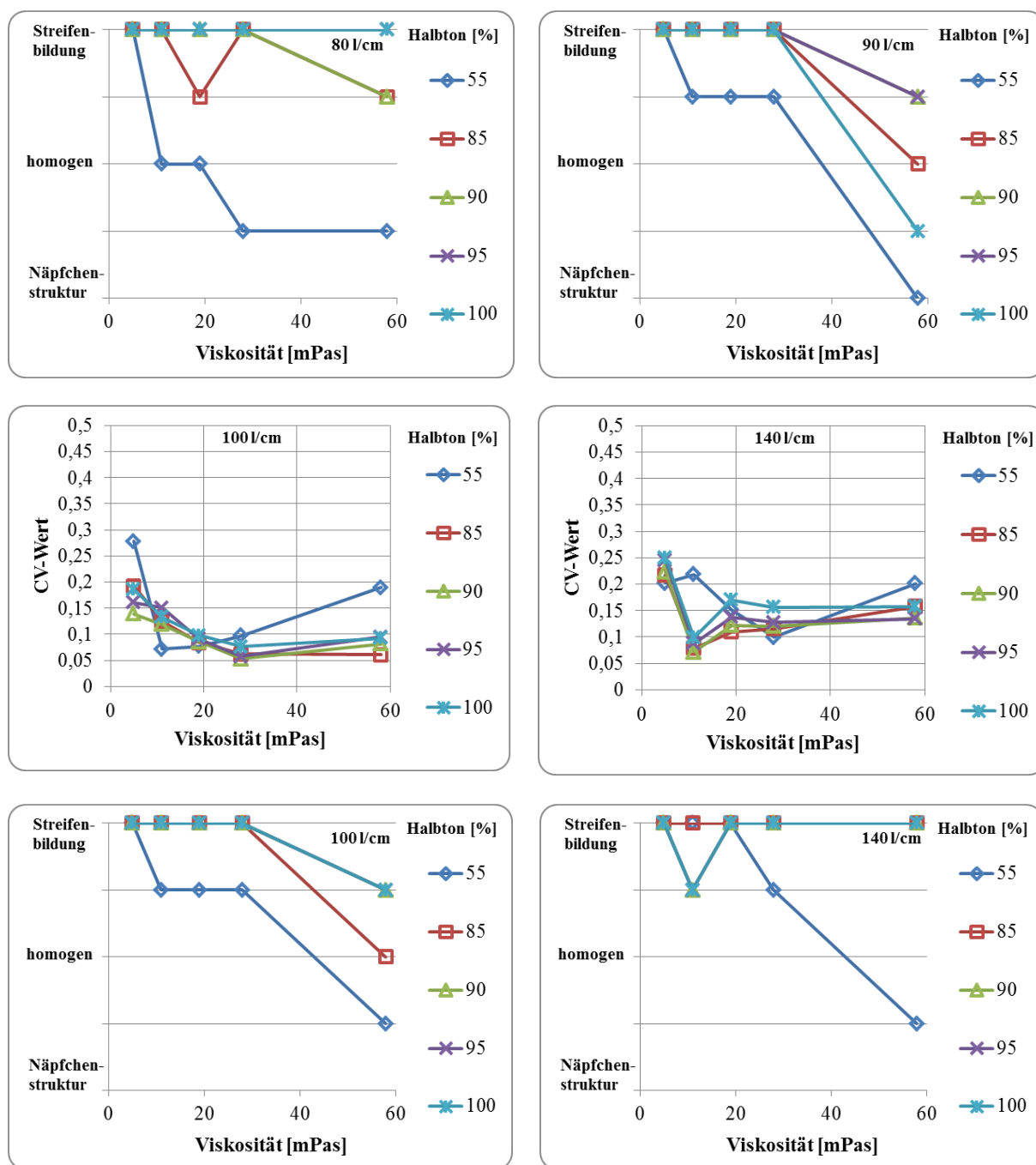
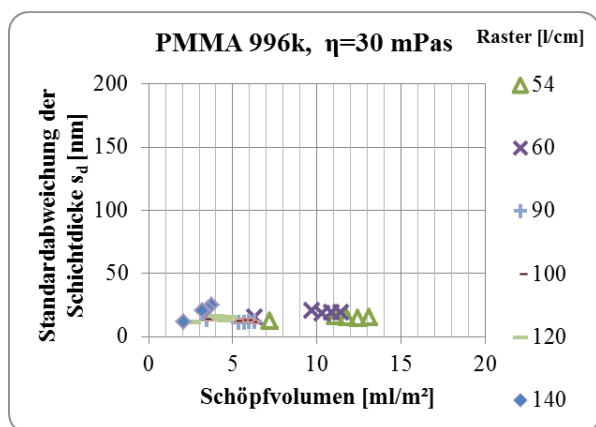
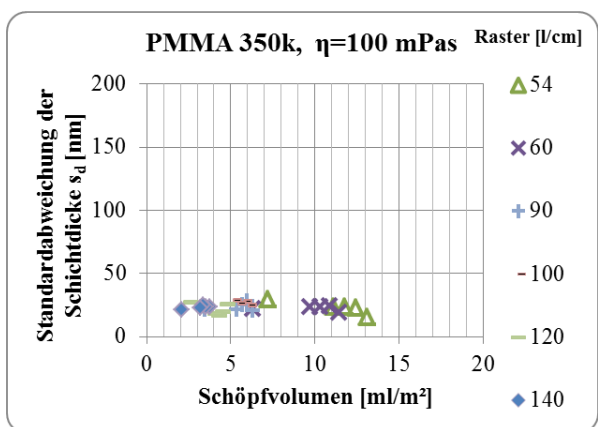
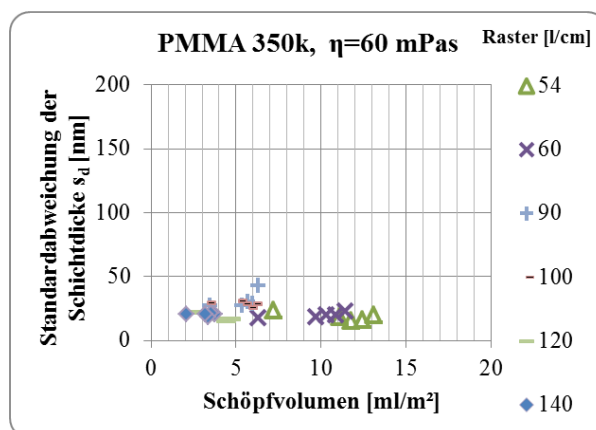
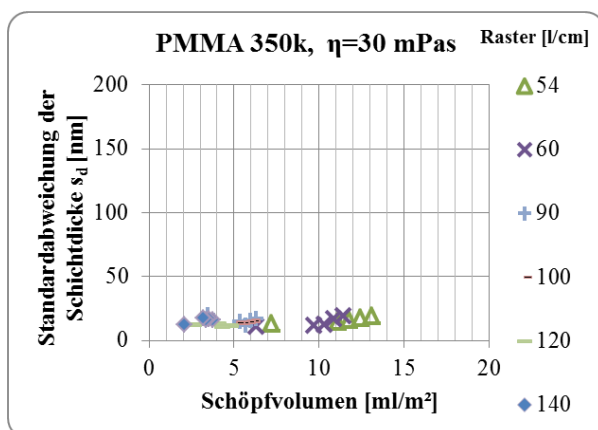
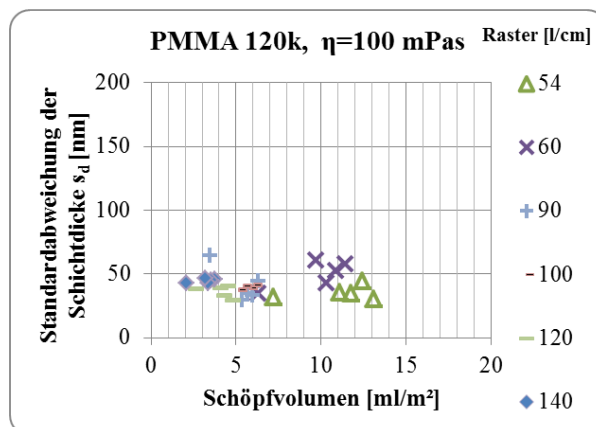
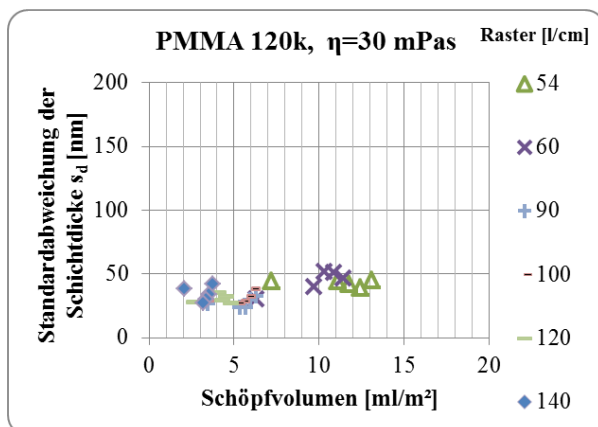


Abbildung 9.17: Zu Abbildung 6.16: CV-Wert (oben) und optische Bewertung (unten), aufgetragen über der Viskosität für Polystyrol in Toluol.



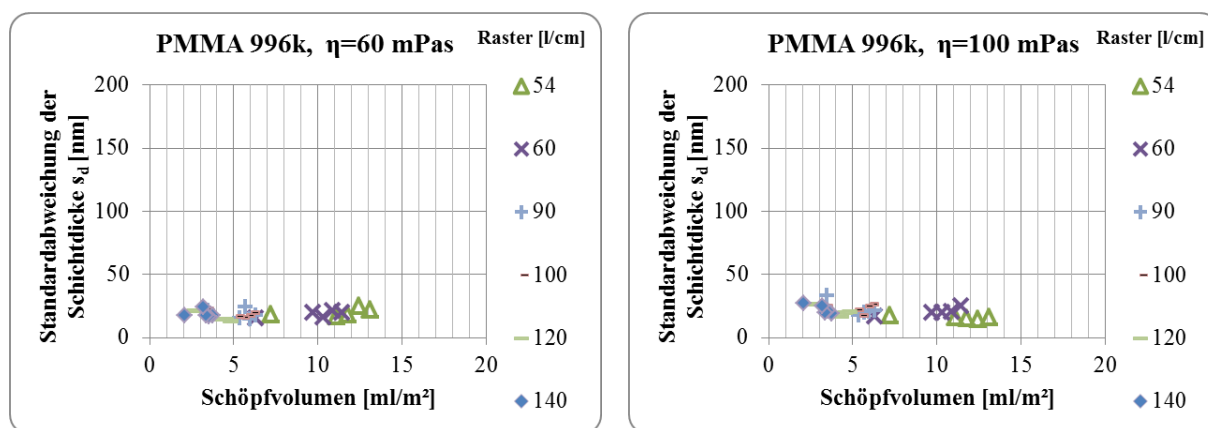


Abbildung 9.18: Zu Abbildung 6.18: Standardabweichung der Schichtdicke s_d als Maß für die Schichtdickenschwankungen, aufgetragen über dem Schöpfungsvolumen.

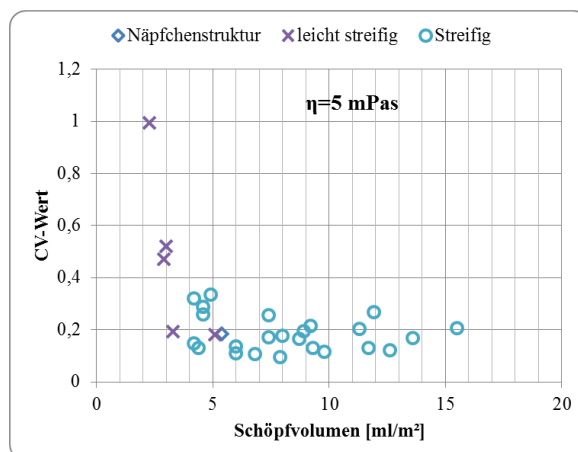
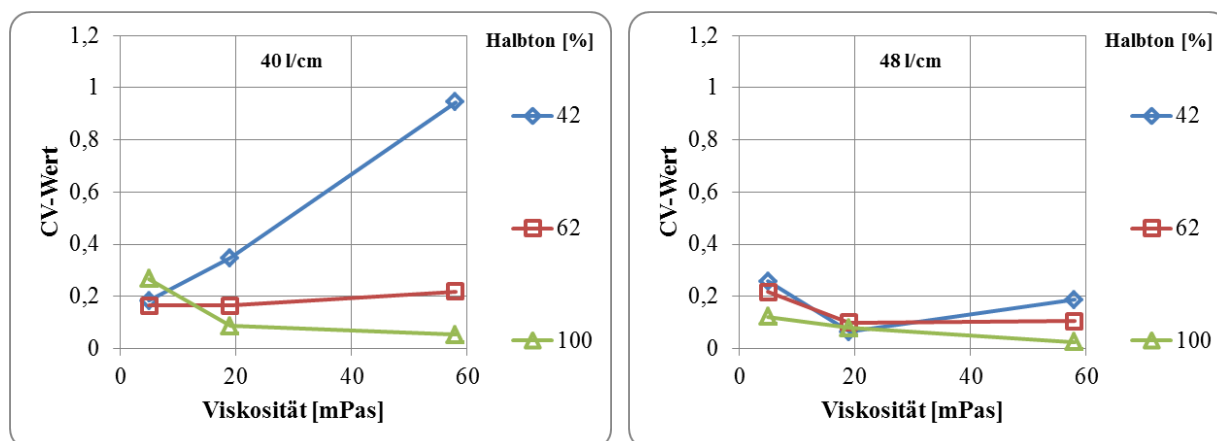
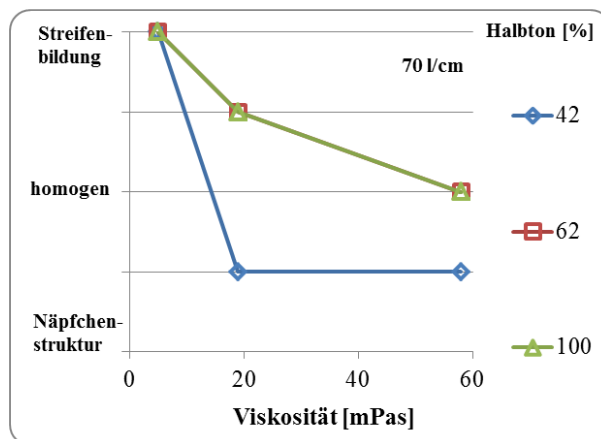
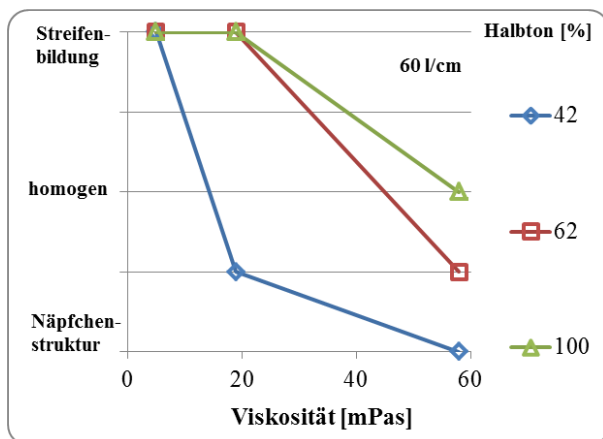
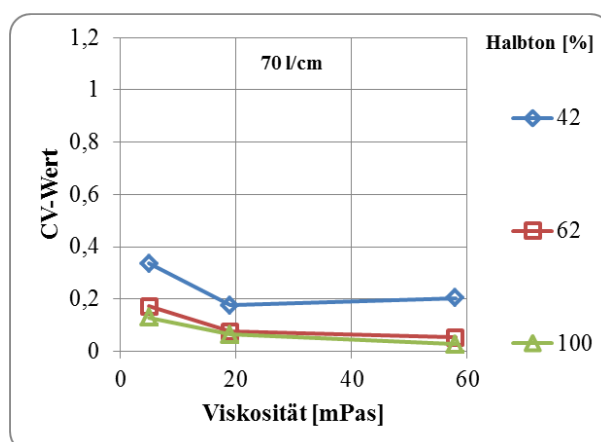
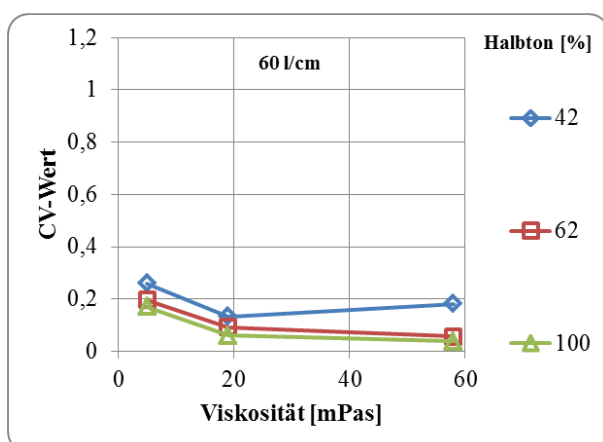
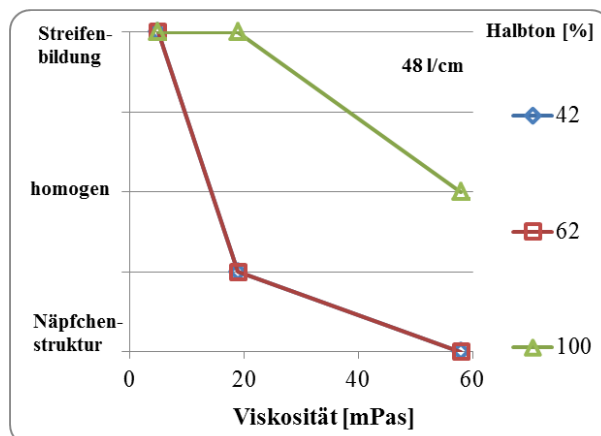
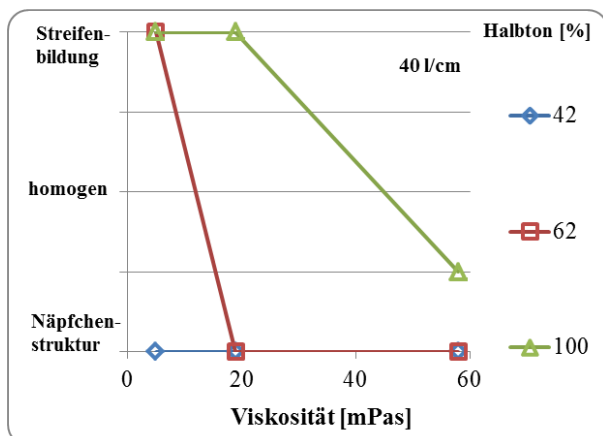
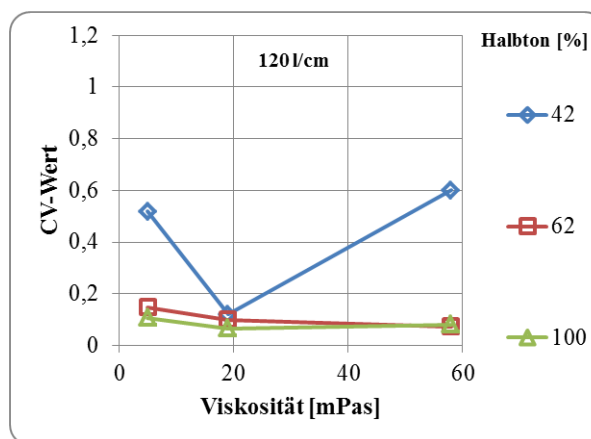
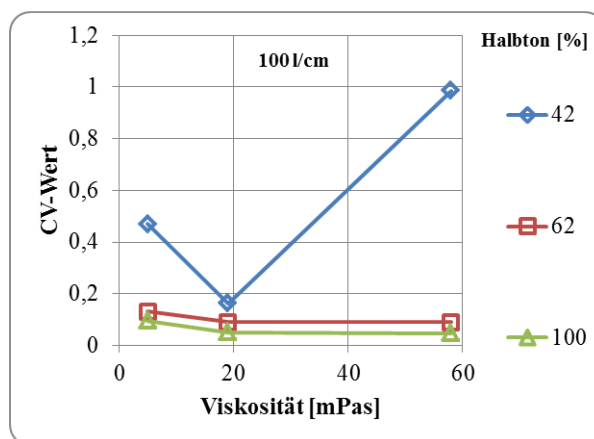
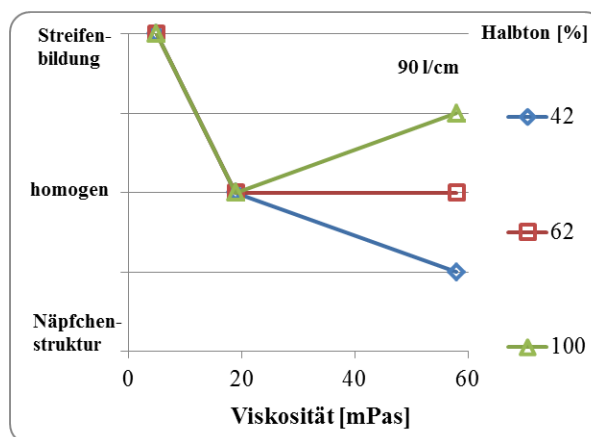
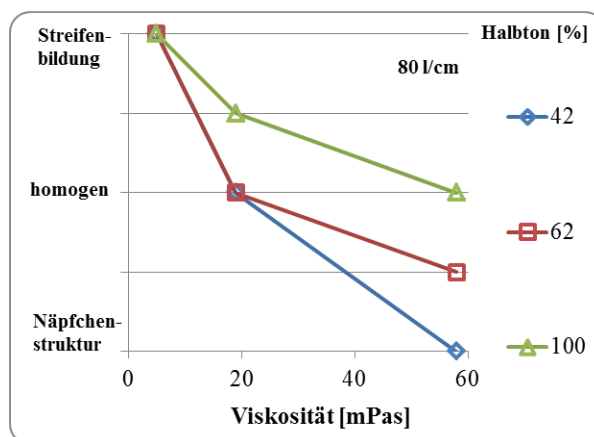
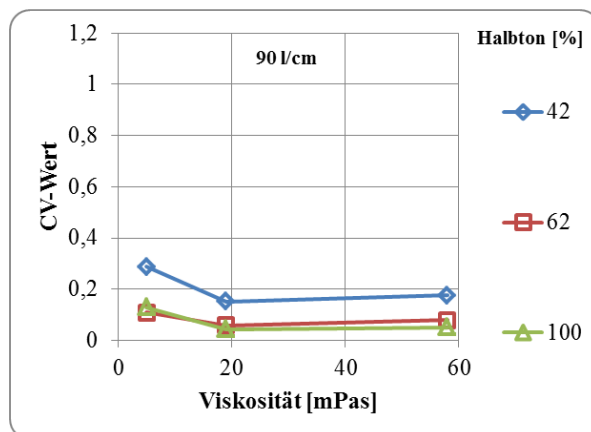
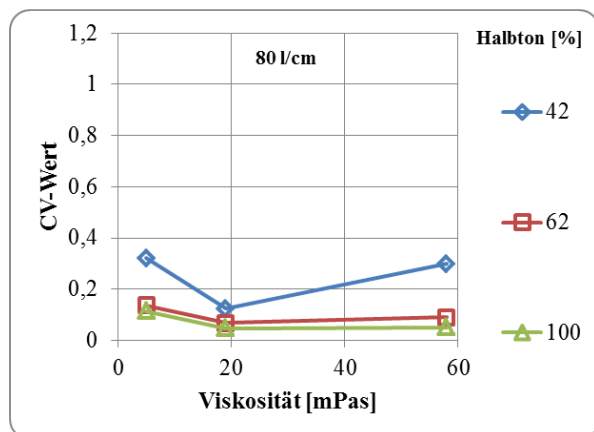


Abbildung 9.19: Zu Abbildung 6.23: CV-Werte von Polystyrol in Toluol, hergestellt mit dem Super Proofer, aufgetragen über dem Schöpfungsvolumen. Die charakteristischen Druckbilder der einzelnen Testfelder sind als unterschiedliche Marker der einzelnen Datenpunkte gekennzeichnet.







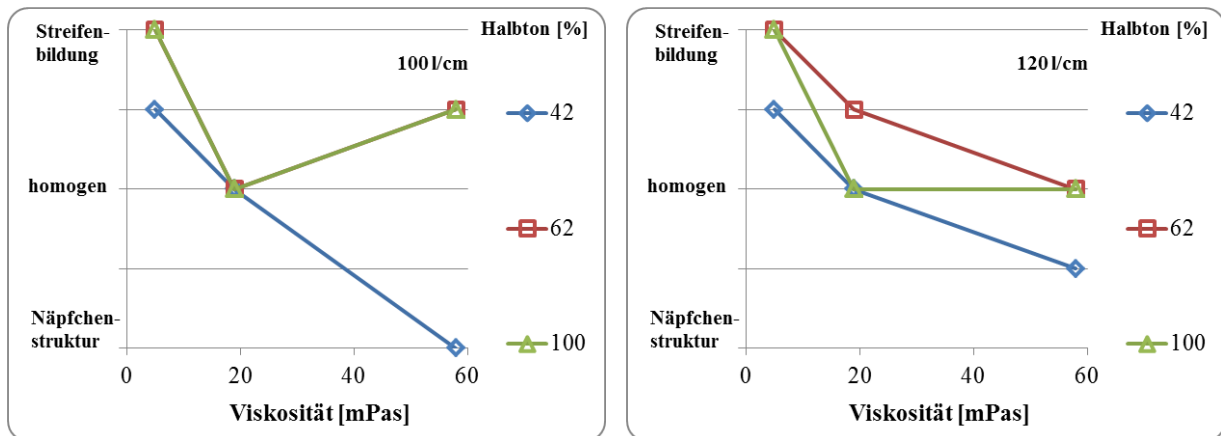
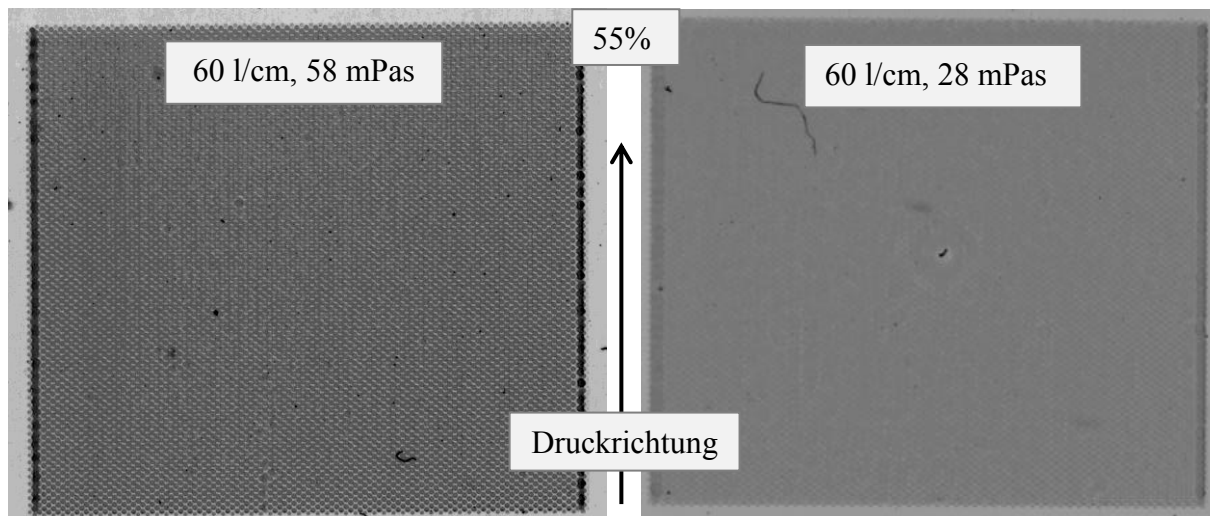
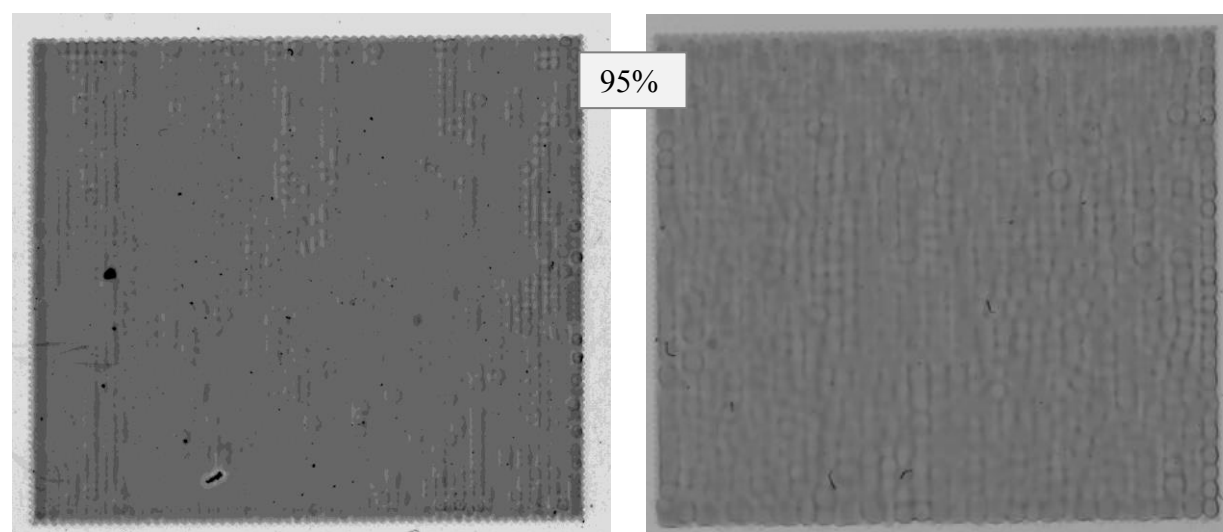
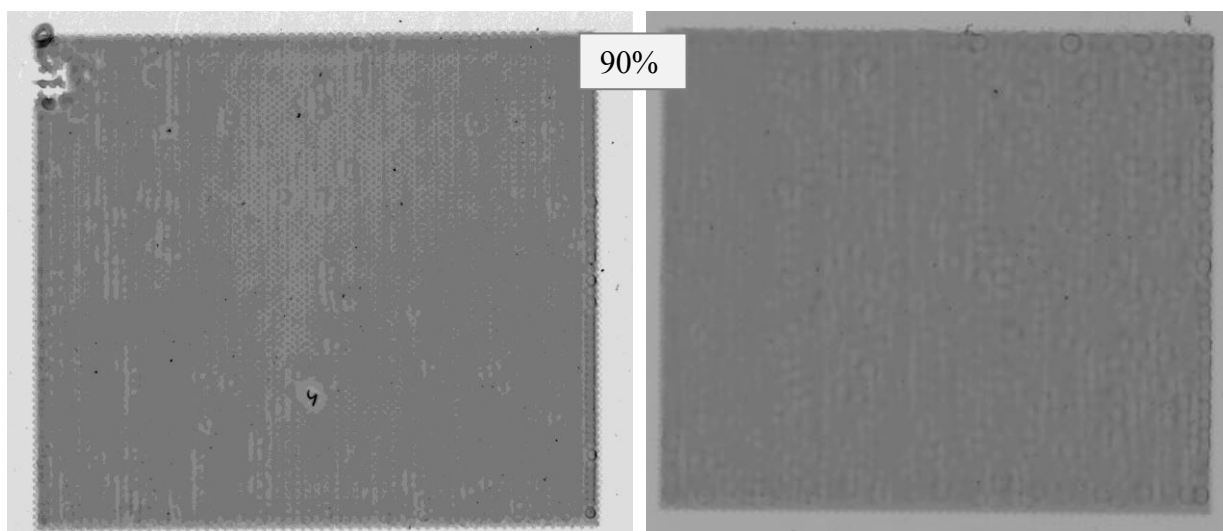
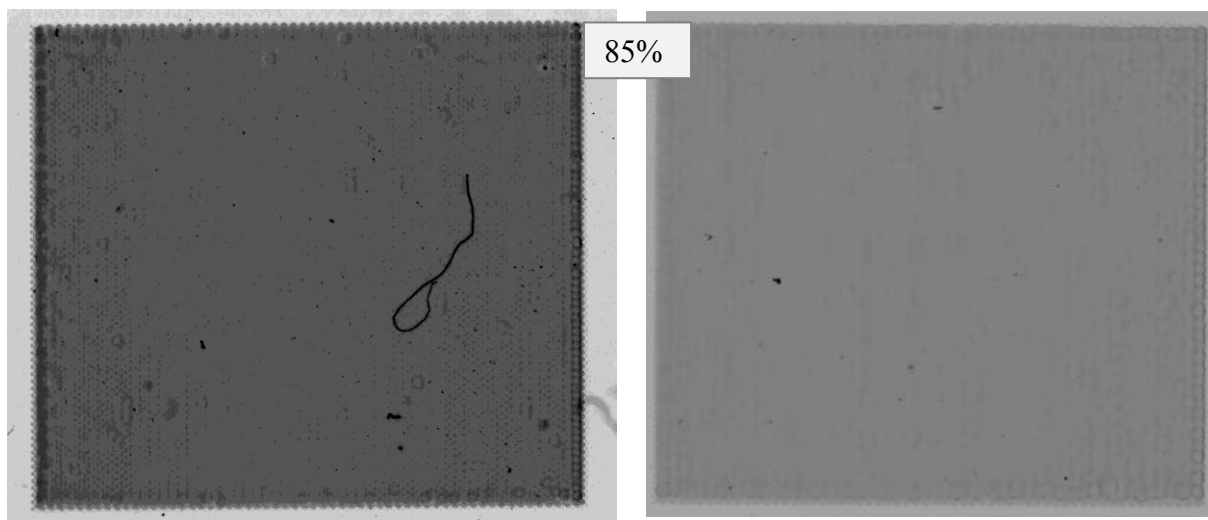


Abbildung 9.20: Zu Abbildung 6.24: CV-Wert und die Bewertung der Druckbilder, aufgetragen über der Viskosität.

9.3 Darstellung ausgewählter Bilder von Druckergebnissen





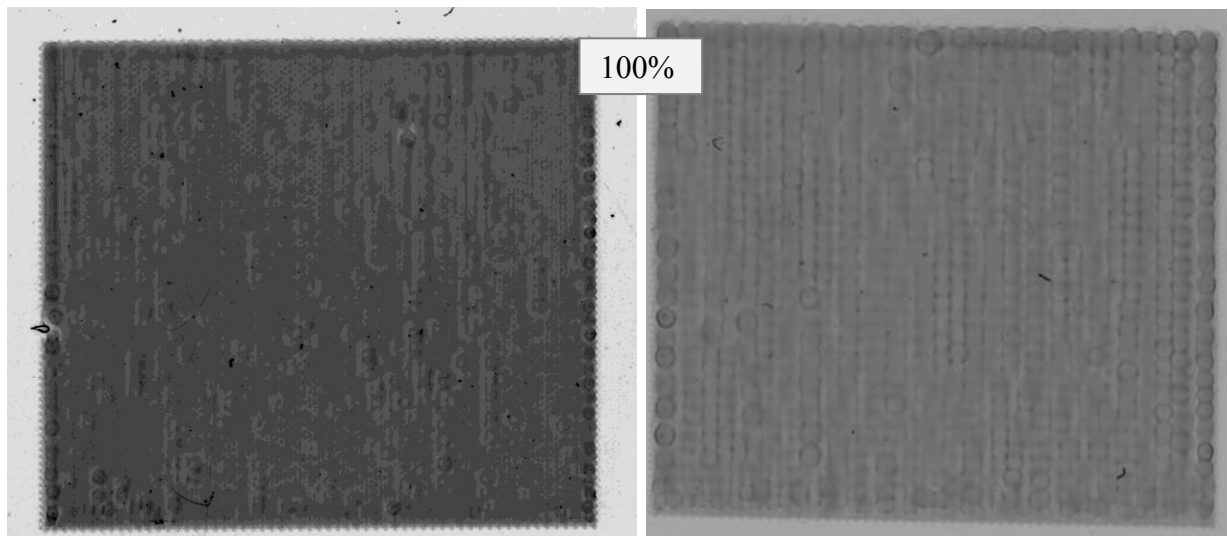


Abbildung 9.21: Darstellung ausgewählter Bilder von Druckergebnissen (Polystyrol in Toluol). Die unterschiedlichen Helligkeiten im Bild kommen von einer Anpassung des Kontrasts zur verbesserten Darstellung der Inhomogenitäten.